Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

46. JAHRGANG **HEFT 15** (ERSTES AUGUSTHEFT) **1959**

INHALT

AUFSÄTZE Seite

Wirkstoffe des Insektenreiches. Von A. BUTENANDT 461

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Die thermisch-inhomogene Glimmsäule. Von J. WILHELM . . 471

Zur Messung des Netzebenenabstandes beim Elektronenreflexionsbild. Von S. YAMAGUCHI 472

Verbotene Reflexe und Intensitätsanomalien im Kikuchidiagramm des Siliciums. Von H. EHINGER 472

Anteil „heißer Teilchen" an der Aktivität der bodennahen Atmosphäre. Von W. MORGENSTERN und W. RENTSCHLER . 472

Über die thermische Ausdehnung des Si_3N_4. Von S. IWAI und A. YASUNAGA 473

Das Molekulargewicht des orangeroten Isopolyvanadats. Von O. GLEMSER und E. PREISLER 474

Thermische Zersetzung von o-Chinondiaziden. Von W. RIED und R. DIETRICH 474

Identification of 2-Keto-L-gulonolactone as an Intermediate in the Biosynthesis of L-ascorbic Acid. Von I. B. CHATTERJEE, G. C. CHATTERJEE, N. C. GHOSH, J. J. GHOSH und B. C. GUHA 475

Powellamin, ein neues Amaryllidaceen-Alkaloid. Von H.-G. BOIT und W. DÖPKE 475

Nachweis freier Radikale in röntgenbestrahlten Samen von Vicia faba mittels Elektronspin-Resonanz-Absorption. Von W. KLINGMÜLLER und M. C. SAXENA 475

Seite

Ungerinnbarkeit des Blutes als Folge der Plasminogenaktivierung. Von F. K. BELLER und P. GLAS 476

Leucine Aminopeptidase Activity in Mesenterial Mast Cells of the Carp. Von A. STOLK 476

Die stereochemische Spezifität der Esterase der Leber von Mensch, Schimpanse, Orang-Utan und Silbergibbon. Von E. BAMANN und H. GEBLER 477

Beitrag zur Erforschung der antiandrogenen Funktion der Pinealdrüse. Von R. MILIN, P. STERN, M. CIGLAR und S. HUKOVIĆ 477

The Effect of Glutathione on the Antibody Formation in Irradiated Cells in Culture. Von J. CHATTERJEE und S. N. CHAUDHURI 478

Der Sproßscheitel in der Gattung Saccharum. Von CH. THIELKE 478

Über die Bedeutung von Natrium- und von Kaliumionen für das Belichtungspotential der Retina des Einsiedlerkrebses. Von H. STIEVE 479

Palaeobiogeochemische Untersuchungen an Fauna und Flora aus verschiedenen geologischen Formationen. Von W. M. LEHMANN und A. PRASHNOWSKY 479

BESPRECHUNGEN

Handbuch der Physik. Bd. 12: Thermodynamik der Gase. (Ref.: R. HAASE) 480

Contributions in Geophysics in Honor of Beno Gutenberg. (Ref.: W. KERTZ) 480

Festschrift Richard Grammel

Zum 70. Geburtstag am 3. März 1959

(INGENIEUR-ARCHIV, XXVIII. Band)

Unter Mitwirkung von A. BETZ · H. GÖRTLER · K. KLOTTER · K. MARGUERRE · E. METTLER
herausgegeben von K. v. SANDEN.

Mit 217 Abbildungen. VII, 372 Seiten 4°. 1959. DM 52.—

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein*, *V. Meyer*, *B. Schwalbe*, *W. Sklarek* u.a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u.ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

Soeben erschien:

Praktikum der Chemie für Mediziner

Von Dr. Rolf Appel, Privatdozent am chemischen Institut der Universität Heidelberg.
Mit 19 Abbildungen. VII, 139 Seiten 8⁰. 1959. DM 9.60

Inhaltsübersicht: Allgemeiner Teil · Quantitativer Teil · Organischer Teil · Literaturverzeichnis · Atomgewichtstabelle · Periodensystem · Logarithmentafel · Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

46. Jahrgang Heft 15 (Erstes Augustheft) 1959

Wirkstoffe des Insektenreiches*)

Von ADOLF BUTENANDT, München

Auf dem letzten Internationalen Biochemie-Kongreß, der Anfang September 1958 in Wien stattfand, wurde erstmalig dem Thema „Biochemie der Insekten" ein eigenes fünftägiges Symposium gewidmet. Das zeigt uns, welch wachsendem Interesse dieses Gebiet heute begegnet. Damit erfüllen sich zugleich Erwartungen, die meine Mitarbeiter und ich hegten, als wir vor mehr als 20 Jahren — damals noch im Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem — begonnen haben, biochemische Probleme der Insektenwelt zu bearbeiten; es geschah in der Hoffnung, im einen oder anderen Fall Neuland zu finden, und der oft mühsame Weg hat uns nicht enttäuscht. Um nicht mißverstanden zu werden, sei betont, daß auch schon früher die Insektenwelt dem Chemiker reizvolle Aufgaben zur Lösung geboten hatte; es sei beispielsweise an die Strukturermittlung des Chitins oder der Flügelfarbstoffe der Schmetterlinge erinnert. Aber diese älteren Arbeiten umfaßten ausschließlich Probleme der Naturstoffchemie, denen jeder „dynamische Aspekt" fehlte. Die neuere Insekten-Biochemie fragt demgegenüber nach dem Ablauf charakteristischer Stoffwechsel- und Entwicklungsvorgänge sowie Verhaltensweisen im Insektenreich und deren Steuerung durch Enzyme, Vitamine und Hormone. Wir wollen diese Arbeitsrichtung an einigen instruktiven Beispielen kennenlernen.

I

Wir beginnen mit der Analyse eines Stoffwechselvorganges, der zur Synthese typischer Insektenfarbstoffe, der *Ommochrome*, führt. Als Ommochrome hat E. BECKER [*1*] charakteristische *Augenfarbstoffe der Insekten* bezeichnet; das Vorkommen von Ommochromen ist jedoch nicht auf die Augen beschränkt; man fand sie auch als Haut-, Flügel- und Organpigmente, und — wie wir später sehen werden — kommen Ommochrome auch außerhalb der Insektenwelt vor. Nach ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet man die höher molekularen, nicht dialysablen *Ommine* von den niedriger molekularen, dialysablen *Ommatinen*.

Die Analyse der Ommochrombildung in den Augen der Mehlmotte *Ephestia* und der Taufliege *Drosophila* in Abhängigkeit vom Erbfaktoren-Bestand der verwendeten Rassen führte zur Aufstellung der in Fig. 1 wiedergegebenen *Genwirkkette der Pigmentbildung* [*2*], [*3*]. Die Ommochrome werden aus der Aminosäure Tryptophan über die Intermediärprodukte Kynurenin und 3-Hydroxykynurenin (=3-Oxykynurenin) gebildet. Jeder einzelne Reaktionsschritt der Ommochrom-Synthese wird erst durch die Anwesenheit eines bestimmten Genes (z.B. a^+ oder cn^+) ermöglicht, d.h., die Erbfaktoren bedingen fermentativ gesteuerte Prozesse. Mutation eines dieser Gene (z.B. $a^+ \rightarrow a$ oder $cn^+ \rightarrow cn$) blockiert die Pigmentsynthese, da ein bestimmter Reaktionsschritt nicht mehr vollzogen wird.

Die Analyse der Pigmentbildung in den Insektenaugen gestattete erstmalig einen Einblick in eine mehrgliedrige Kette zusammenwirkender Gene bei Tieren und führte zu dem — später an Pilzen, Bakterien und Bakteriophagen in großartiger Weise bestätigten und erweiterten — allgemeinen Schluß, daß Gene über Fermente wirken [*4*].

Der Übergang des Tryptophans in 3-Hydroxykynurenin wurde als Glied der Ommochromsynthese bei Insekten entdeckt [*5*], er erwies sich später als eine im ganzen Organismenreich verbreitete grundlegende Reaktionsfolge; das 3-Hydroxy-kynurenin ist Vorstufe für zahlreiche Glieder des Tryptophanstoffwechsels, unter denen die *Nicotinsäure* als Baustein für Cofermente der biologischen Oxydation besonders genannt sei. Der Übergang des 3-Hydroxykynurenins in Ommochrome aber ist ein für die Insektenwelt sehr charakteristischer Vorgang. Er umfaßt strukturgebundene Oxydationsprozesse, die durch weitere Gene gesteuert werden; einen ersten Einblick in seinen Ablauf gewannen wir durch die Konstitutionsermittlung einiger Ommochrome.

Das erste in reiner kristallisierter Form isolierte Ommochrom war ein Ommatin, das in den Augen der Schmeißfliege *Calliphora* vorkommende *Xanthommatin* [*6*]; seine Strukturformel [*7*] ist als Beispiel für ein Endprodukt der Genwirkkette der Pigmentbildung in Fig. 1 wiedergegeben. Xanthommatin ist ein *Phenoxazon-Farbstoff*; es entsteht aus zwei Molekeln 3-Hydroxykynurenin durch oxydative Kondensation und kann — seiner Biogenese entsprechend — auch in vitro durch Oxydation von 3-Hydroxykynurenin dargestellt werden [*8*]. Die Fig. 2 gibt den Verlauf dieser Oxydation wieder; man erkennt, daß das Verhalten des 3-Hydroxykynurenins gegenüber Oxydationsmitteln durch seine o-Aminophenol-struktur bestimmt wird und daß in sekundärer Reaktion eine der beiden Seitenketten unter oxydativer Desaminierung zusätzlich einen Chinolinringschluß eingeht.

Die Suche nach spezifischen Fermenten, die den oxydativen Übergang von 3-Hydroxykynurenin in Xanthommatin bei Insekten in vivo katalysieren, war bisher vergeblich. Möglicherweise erfolgt die Biosynthese des Xanthommatins nach einem in Fig. 3 wiedergegebenen Prinzip. Die in Insekten verbreitet vorkommende Tyrosinase greift 3-Hydroxykynurenin nicht an; in Gegenwart von geringen Mengen Dihydroxy-phenylalanin (Dopa), ihrem spezifischen Substrat, vermag die Tyrosinase jedoch aus 3-Hydroxykynurenin Xanthommatin zu bilden. Der Vorgang erklärt sich in der Weise, daß Dopa enzymatisch in Dopachinon übergeführt wird, das seinerseits vom 3-Hydroxykynurenin wieder zu Dopa rückreduziert werden kann. Das Redoxsystem Dopa $\rightleftharpoons$ Dopachinon fungiert somit nach Art eines Cofermentes als Wasserstoffüberträger, erweitert den Spezifitätsbereich der Tyrosinase und gestattet die enzymatische Oxydation des o-Aminophenol-Systems durch eine Phenoloxydase [*9*].

*) Vortrag, gehalten auf der 100. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 2. Oktober 1958 in Wiesbaden.

Xanthommatin (I) zeigt ein ausgesprochenes Redoxverhalten, seine reduzierte, leuchtend rote Dihydrostufe (II) geht beim Stehen an der Luft wieder in die

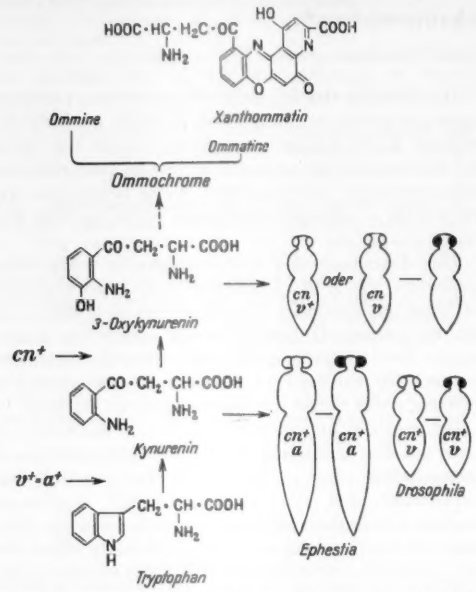


Fig. 1. Reaktionsstufen der Ommochrombildung und Schema der Wirkung von Kynurenin und 3-Hydroxykynurenin (Oxykynurenin) auf pigmentfreie a- (= v-) und cn-Mutanten: Bei *Ephestia* injiziert, bei *Drosophila* verfüttert, wirkt Kynurenin wie das Gen a^+, 3-Hydroxykynurenin wie das Gen cn^+, d.h., nach Verabfolgen dieser bei den Mutanten fehlenden Chromogene wird der Pigmentbildungsprozeß ausgelöst, der „Genblock" überbrückt. Bei Verwendung von 3-Hydroxykynurenin kann a^+ ($= v^+$) vorhanden sein oder fehlen, da es eine höhere Reaktionsstufe, das cn^+-Produkt, ersetzt (nach A. KÜHN [2b])

oxydierte gelbbraune Form über (Fig. 4). Farbumschläge von gelbbraun nach rot in der Natur können auf einen solchen Reduktionsvorgang zurückgehen,

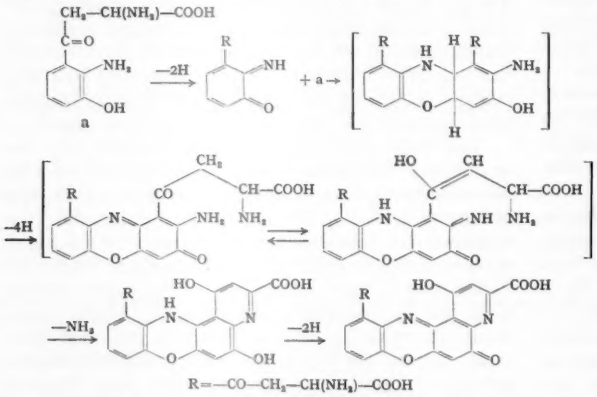


Fig. 2. Die Oxydation von 3-Hydroxykynurenin mit Kaliumferricyanid in vitro. Bildung von Xanthommatin unter Verbrauch von acht Oxydationsäquivalenten und Entwicklung von 1 Mol Ammoniak

z.B. beruht die kurz vor der Verpuppung an der Raupe des Gabelschwanzes *Cerura vinula* auftretende Rotfärbung auf einem solchen Prozeß [*10*].

Im Gegensatz zum Xanthommatin liegt das — aus dem Schlupfsekret des Schmetterlings *Vanessa urticae* (kürzlich auch kristallisiert) gewonnene — *Rhodommatin* [*6*] in der bedeutend stabileren reduzierten Form vor. Seine UV-Spektren stimmen mit denen des Dihydro-Xanthommatins überein, nach vorsichtiger Oxydation des Farbstoffs entsprechen sie völlig denen des Xanthommatins. Analytisch unterscheidet sich das Rhodommatin vom Dihydro-Xanthommatin nur durch den Austausch einer Aminogruppe durch eine Hydroxylgruppe [*11*]. Alle bisher gewonnenen Befunde sprechen dafür, daß dieser Austausch in der Benzoylalanin-Seitenkette erfolgt ist, so daß im Rhodommatin eine Benzoylmilchsäure-Struktur vorliegt. Erwartungsgemäß wird die Seitenkette des Rhodommatins durch Milchsäure-Dehydrogenase oxydiert (Fig. 5).

Besonderes Interesse verdient das — ebenfalls aus dem Schlupfsekret von *Vanessen* isolierte [*11*] —

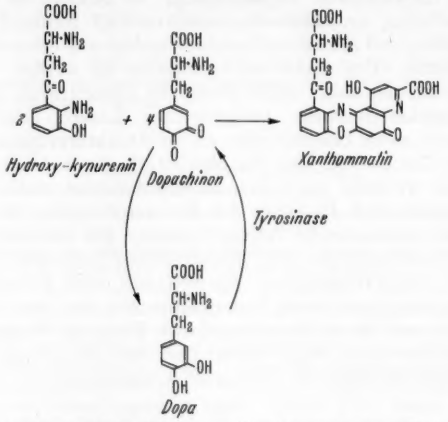


Fig. 3. Enzymatische Bildung von Xanthommatin aus 3-Hydroxykynurenin durch Tyrosinase unter Vermittelung von Dopa

Ommatin D, dessen reduzierte rote Form verhältnismäßig stabil ist gegen Autoxydation. Der Vergleich der UV-Spektren gestattet es, dem Ommatin mit Sicherheit dieselbe *Phenoxazon*-Grundstruktur zuzuordnen, wie sie im Xanthommatin und Rhodommatin vorliegt. Ommatin D ist höher molekular als die einfachen Ommatine und enthält Schwefel; in mineralsaurer Lösung erweist es sich als instabil und geht langsam unter Verlust von ($C_8H_7O_8NS$) quantitativ in Xanthommatin über [*12*]. Die UV-spektroskopisch zu verfolgende Reaktion erweist sich kinetisch als eine Reaktion erster Ordnung, d.h. als hydrolytische Spaltung (Fig. 6).

In seiner Molekulargröße und im Schwefelgehalt nimmt das Ommatin D eine interessante Mittelstellung ein zwischen den Phenoxazonfarbstoffen Xanthommatin und Rhodommatin, mit denen es im chromophoren System übereinstimmt, und den *Omminen*, welche ebenfalls Schwefel enthalten, aber ein erweitertes chromophores System besitzen (Fig. 7). Ein Ommin A [*13*] aus den Augen des Seidenspinners *Bombyx mori*, das sich auch aus den Augen des Tintenfisches *Sepia officinalis* gewinnen läßt, besitzt nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen die Struktur eines *Triphen-oxazin-thiazins* mit drei Kynurenin-

seitenketten (Fig. 7 und 8). Beim hydrolytischen Abbau mit Säure läßt sich aus Ommin A ein Molekül Hydroxykynurenin abspalten, während das verbleibende Bruchstück unter Chinolinringschluß in einen schwefelhaltigen Farbstoff übergeht, dessen

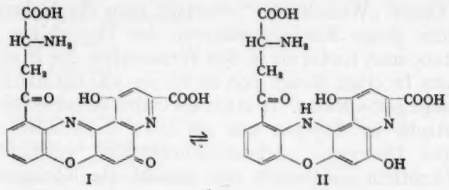


Fig. 4. Redoxverhalten von Xanthommatin (I) ⇌ Dihydroxanthommatin (II). Die oxydierte Stufe ist gelbbraun, die reduzierte leuchtend rot

spektroskopisches Verhalten und weiterer Abbau für die angegebene Omminstruktur sprechen (Fig. 8). Falls diese Struktur sich bestätigen läßt, leitet sich das Ommin aus drei Hydroxykynurenin-Einheiten ab, die unter Einbau von Schwefel oxydativ verknüpft werden.

Da in den Ommochromen ein neuer Naturfarbstoff-Typus vorliegt, wurde ihre *Verbreitung* an einem großen

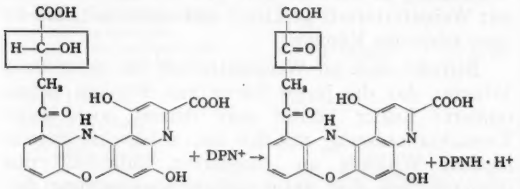


Fig. 5. Die Dehydrierung von Rhodommatin mit Milchsäure-Dehydrogenase

Tiermaterial untersucht. Zur Charakterisierung der isolierten Farbstoffe wurden ihre UV- und IR-Spektren und ihr saurer und alkalischer Abbau mit einer eindeutigen Identifizierung der Spaltprodukte Hydroxy-kynurenin (III), Hydroxy-amino-acetophenon (IV) und Xanthurensäure (V) herangezogen (Fig. 9). Die Tabelle 1 enthält die bisher vorliegenden Ergebnisse: Man erkennt, daß *Ommine* sich in sämtlichen untersuchten Ordnungen der beiden größten Arthropodenklassen, der *Crustaceen* und *Insekten*, finden. Sie dienen bei Krebsen, Spinnen und Insekten vor allem als *Augenfarbstoffe*; ihre Lokalisation in den Nebenpigmentzellen und distalen Teilen der Retinulazellen läßt in den Omminen Lichtschutzpigmente vermuten, obwohl eine Beteiligung am Sehvorgang nicht ausgeschlossen ist. Wie bereits erwähnt, ist auch der dunkle Augenfarbstoff der *Tintenfische* ein Ommin, jedoch tritt es bei den Cephalopoden [14] vor allem als *Hautfarbstoff* auf, eine Funktion, die bei Arthropoden seltener ist. Als gelbe, braune oder rote Flügelfarbstoffe der Schmetterlinge konnten bisher nur die drei *Ommatine* nachgewiesen werden. Die Entdeckung von Xanthommatin in den Eiern des marinen Wurmes *Urechis caupo* [15] zeigt erstmalig, daß Ommochrome auch außerhalb von Arthropoden und Mollusken vorkommen. — Die Ommine sind besonders verbreitet, bei Arthropoden kann man ihr nahezu universelles

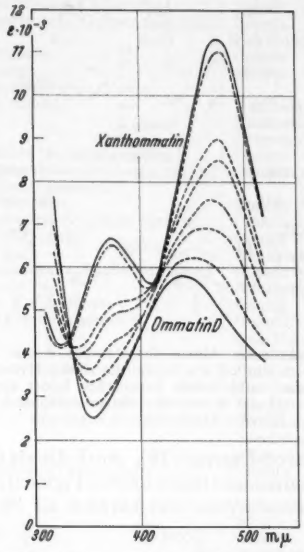


Fig. 6. UV-spektroskopisch verfolgter Übergang von Ommatin D in Xanthommatin in mineralsaurer Lösung. Es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung

Vorkommen voraussagen. Bemerkenswerterweise erwiesen sich alle Omminpräparate, die wir bisher untersuchen konnten, in ihren analysierbaren Eigenschaften als identisch; möglicherweise tritt überall ein und dasselbe Ommin auf. Dieser Farbstoff, bisher wenig bekannt und kaum erwähnt, erweist sich somit als eines der verbreitetsten tierischen Pigmente; damit treten die zunächst nur als Phäne der biochemischen Insekten-Genetik interessierenden Ommochrome in

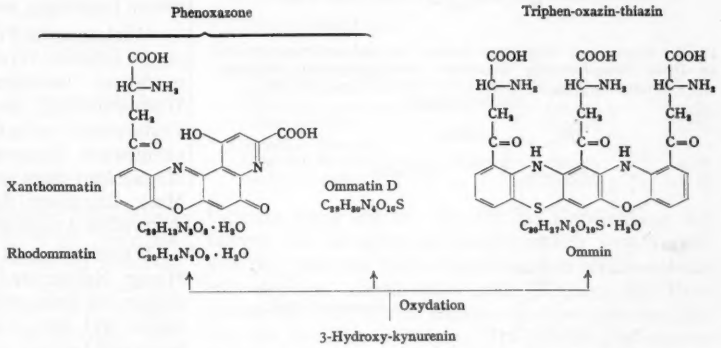


Fig. 7. Die strukturellen und genetischen Beziehungen zwischen den Ommatinen und Omminen

ihrer Bedeutung gleichwertig neben andere, seit langem bekannte große Naturfarbstoffklassen.

Xanthommatin, Rhodommatin und Ommatin D waren die ersten in der Natur aufgefundenen Phenoxazonfarbstoffe. Inzwischen hat man weitere Vertreter dieses Farbstofftypus aufgefunden (Fig. 10). Die Konstitutionsermittlung der Ommochrome lieferte den Schlüssel für die Analyse des chromophoren Systems

der *Actinomycine*, antibiotisch wirksamer Stoffwechselprodukte von Strahlenpilzen; es erwies sich ebenfalls

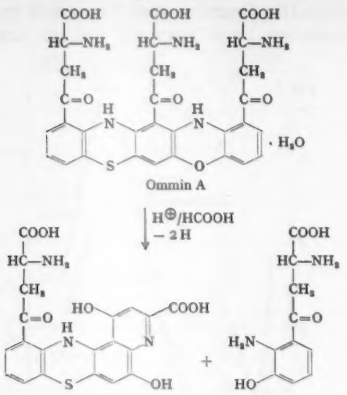


Fig. 8. Hydrolytischer Abbau des Ommins A aus *Bombyx* und *Sepia* unter dem Einfluß von Säure. Es wird 3-Hydroxykynurenin abgespalten, das verbleibende Bruchstück bildet einen schwefelhaltigen Farbstoff, der in seinem spektroskopischen Verhalten dem Dihydro-xanthommatin entspricht

als Phenoxazon-Derivat [*16*]. Auch die als *Cinnabarin* und *Cinnabarinsäure* bezeichneten Pigmente des Pilzes *Tramates cinnabarinus* sind kürzlich als Phenoxazone

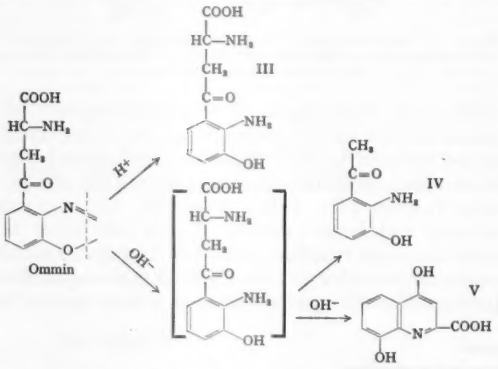


Fig. 9. Saurer und alkalischer Abbau der Ommochrome zu den zu ihrer Identifizierung dienenden Spaltprodukten Hydroxykynurenin (III), Hydroxy-amino-acetophenon (IV) und Xanthurensäure

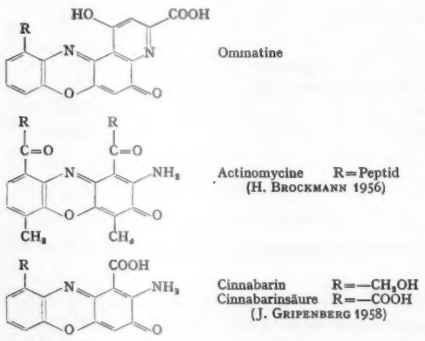


Fig. 10. In der Natur vorkommende Phenoxazonfarbstoff-Typen

erkannt worden [*17*]. Es ist bemerkenswert, daß ein Farbstofftypus, der dem organischen Chemiker seit Jahrzehnten bekannt ist, erst jetzt so verbreitet unter den Naturfarbstoffen aufgefunden wurde!

II

Das zweite Beispiel führt uns in die *Vitamin*-Forschung an Insekten: es behandelt die Chemie des *Königinnen-* oder *Weiselfuttersaftes* (Gelée royale) der Honigbiene *Apis mellifica*.

Unter „Weiselfutter" versteht man die Nahrung, welche junge Königinnenlarven der Honigbiene erhalten; man findet sie in den Weiselzellen der Bienenstöcke in einer Menge von 20 bis zu 300 mg als zähflüssige gelbe Masse. In einer normalen Arbeiterinnen-Brutzelle ist dagegen nur ein etwa stecknadelkopfgroßes Quantum „Arbeiterinnenfutter" vorhanden. Bekanntlich entwickeln sich sowohl die Königinnen als auch die Arbeiterinnen aus befruchteten Bieneneiern, während die (männlichen) Drohnen aus unbefruchteten Eiern hervorgehen. Die Entscheidung darüber, ob aus einem befruchteten Ei eine Königin oder eine Arbeiterin hervorgeht, erfolgt ausschließlich durch die Brutpflege, und man gewinnt den Eindruck, daß die Determination zu einer Königin durch die Fütterung der Larven mit Weiselfuttersaft erfolgt. Bringt man eine Bienenmade unmittelbar nach dem Schlüpfen aus einer normalen Brutzelle, in der sie sich zu einer Arbeitsbiene entwickelt hätte, in eine Weiselzelle, so wird sie dort von den Ammenbienen mit Weiselfuttersaft gefüttert und entwickelt sich zu einer normalen Königin.

Befindet sich im Weiselfuttersaft ein besonderes Vitamin, das die junge Larve zur Königin determiniert? Leider besitzt man derzeit noch keine Versuchsanordnung, mit der man solch eine physiologische Wirkung an Junglarven außerhalb des Bienenstockes, d.h. unter völliger Ausschaltung der natürlichen Brutpflege, eindeutig prüfen könnte. Daher ist auch die Frage nach dem Vorkommen eines determinierenden Faktors im Weiselfutter noch nicht sicher zu beantworten, und dem Biochemiker fehlt die Möglichkeit, dem gesuchten Stoff an Hand eines quantitativen biologischen Testes nachzuspüren, was im allgemeinen als Voraussetzung für eine erfolgreiche Isolierung von Vitaminen oder Hormonen gilt.

Wir haben das Problem daher zunächst rein präparativ zu erfassen versucht, indem wir unter Anwendung moderner biochemischer Fraktionierungsmethoden Weiselfuttersaft und Arbeiterinnenfuttersaft in ihre Bestandteile zerlegt und nach Unterschieden in ihrer chemischen Zusammensetzung gesucht haben. Die Möglichkeit dazu gab uns Herr Dr. FORSTER, Firma Mack, Illertissen, der uns in dankenswerter Weise die wertvollen Ausgangsmaterialien zur Verfügung stellte.

Weiselfuttersaft besteht aus einem Gemisch von Honig, Nektar und dem Sekret der sog. Futtersaftdrüsen, die links und rechts im Kopf der Ammenbienen liegen und etwa 14 mm lang sind. Frischer Weiselfuttersaft besteht zu 60% aus Wasser; 10% der Trokkensubstanz lassen sich mit Äther extrahieren und bestehen fast ausschließlich aus einer freien Säure der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O_3$. Diese Säure erwies sich auf Grund ihres UV- und IR-Spektrums eindeutig als α, β-ungesättigte Carbonsäure und konnte durch Überführung in 10-Hydroxy-caprinsäure, Decandiol-(1.10) und Sebazinsäure als *10-Hydroxy-Δ^2-decensäure* (Fig. 11) identifiziert werden [*18*]. Eine Säure dieser Konstitution ist bisher nicht beschrieben worden, ihr Vorkommen als freie Säure in so hoher Konzentration

Tabelle 1. *Verbreitung der Ommochrome im Tierreich*

In folgenden Tierarten wurde nach eigenen Untersuchungen das Auftreten von Ommochromen nachgewiesen: (A = Augen; H = Haut; I = Innere Organe; F = Flügel; S = Schlupfsekret)

I. Igelwürmer (Echiurida)		
Urechis caupo	Xanthommatin	Eier
II. Gliederfüßler (Arthropoda)		
Krebse (Crustacea)		
Asseln (Isopoda)		
Ligia oceanica	Ommin	A, H
Sphaeroma serratum	Ommin	A, H
Seeassel (Idothea baltica)	Ommin	A, H
Flohkrebse (Amphipoda)		
Orchestia gammarella	Ommin	A
Marinogammarus marinus	Ommin	A
Zehnfüßer (Decapoda)		
Praunus flexuosus	Ommin	A
Neomysis integer	Ommin	A, H
Nordseegarneele (Crangon vulgaris)	Ommin	A, H
Penaeus membranaceus	Ommin	A
Lysmata seticaudata	Ommin	A
Leander serratus	Ommin	A
Pandalus borealis	Ommin	A
Languste (Palinurus vulgaris)	Ommin	A
Nephrops norvegicus	Ommin	A
Steinkrebs (Astacus torrentium)	Ommin	A
Eupagurus bernhardus	Ommin	A
Seespinne (Hyas araneus)	Ommin	A
Wollhandkrabbe (Eriocheir sinensis)	Ommin	A
Strandkrabbe (Carcinus maenas)	Ommin	A
Schwimmkrabbe (Portunus holsatus)	Ommin	A
Scherentragende (Chelicerata)		
Pfeilschwanzkrebs (Limulus polyphemus)	Ommin	A, H
Dolomedes fimbratus	Ommin	A
Insekten (Insecta)		
Libellen (Odonata)		
Aeschna juncea	Ommin	A
Libellula flaveola	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Libellula sanguinea	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Agrion mercuriale	Ommin	A
Anax imperator	Ommin	A
Geradflügler (Orthoptera)		
Maulwurfsgrille (Gryllotalpa vulgaris)	Ommin	A
Hausgrille (Gryllus domesticus)	Xanthommatin	A
Schaben (Blattaria)		
Küchenschabe (Blatta orientalis)	Ommin	A
Wanzen (Rhynchota)		
Wasserläufer (Gerris lacustris)	Ommin	A
Rhodnius prolixus	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Hautflügler (Hymenoptera)		
Honigbiene (Apis mellifica)	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Blattschneiderameise (Atta sexdens)	Ommin	A
Käfer (Coleoptera)		
Maikäfer (Melolontha vulgaris)	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Schmetterlinge (Lepidoptera)		
Mehlmotte (Ephestia kühniella)	Ommin	A
Große Wachsmotte (Galleria melonella)	Ommin	A
	Xanthommatin	S, A
Biston cetularia	Ommin	A
Agrotis comes	Ommin	A
Großer Gabelschwanz, Raupe (Cerura vinula)	Xanthommatin	H
	Rhodommatin	H, I
	Ommatin D	H, I
Seidenspinner (Bombyx mori)	Ommin	A
Chin. Seidenspinner (Antheraea pernyi)	Ommin	A
Kleines Nachtpfauenauge (Eudia pavonia)	Ommin	A
Ligusterschwärmer (Sphinx ligustri)	Ommin	A
Cecropia platysamia	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Schwalbenschwanz (Papilio machaon)	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Kleefalter (Colias edusa)	Ommin	A
Admiral (Pyrameis atalanta)	Ommin	A
	Xanthommatin	A, F
	Rhodommatin	F
Distelfalter (Pyrameis cardui)	Ommin	A
	Xanthommatin	A
Kleiner Fuchs (Vanessa urticae)	Ommin	A
	Xanthommatin	F
	Rhodommatin	S, F
	Ommatin D	S, F
Tagpfauenauge (Vanessa io)	Ommin	A
	Xanthommatin	A, F
	Ommatin D	S, F
	Rhodommatin	S, F
Heliconius spec.	Ommin	A
	Xanthommatin	F
Apollofalter (Parnassius apollo)	Ommin	A
Baumweißling (Aporia crataegi)	Ommin	A
	Xanthommatin	A
	Rhodommatin	S
	Ommatin D	S
Kaisermantel (Argynnis paphia)	Ommin	A
	Xanthommatin	A, F
	Rhodommatin	S, F
	Ommatin D	S, F
Zweiflügler		
Kohlschnake (Tipula oleracea)	Ommin	A
Rinderbremse (Tabanus spec.)	Ommin	A
Habichtsfliege (Dioctria atricapilla)	Ommin	A
Schwebfliege (Syrphus pyrastri)	Xanthommatin	A
Stubenfliege (Musca domestica)	Xanthommatin	A
Schmeißfliege (Calliphora erythrocephala)	Xanthommatin	A
Drosophila melanogaster	Xanthommatin	A
III. Weichtiere (Mollusca)		
Tintenfische (Cephalopoda)		
Zehnfüßige (Decapoda)		
Sepia officinalis	Ommin	A, H
Ommatostrephes sagittatus	Ommin	A, H
Loligo subulata	Ommin	A, H
Achtfüßige (Octopoda)		
Gemeiner Krake (Octopus vulgaris)	Ommin	A, H
Eledone moschata	Ommin	A, H

ist bemerkenswert. Ist sie ein spezifischer Bestandteil des Gelée royale? Das ist nicht der Fall, denn sie konnte in gleicher Konzentration auch im Arbeiterinnenfutter nachgewiesen werden! Über die physiologische Bedeutung ist nichts bekannt, eine geringe bakterizide Wirkung mag für die Haltbarkeit des Weiselfutters von Bedeutung sein.

Es ist lange bekannt, daß der Hauptbestandteil (50%) der wasserlöslichen Anteile des Königinnenfutters *Invertzucker* ist und daß es zahlreiche *Vitamine* enthält. In Tabelle 2 ist der Vitamingehalt von Weiselfuttersaft und Arbeiterinnenfuttersaft einander gegenübergestellt [*19*]. Auffallend ist der absolut und im Vergleich zum Arbeiterinnenfuttersaft hohe *Pantothensäure*-Gehalt des Weiselfutters. PEARSON und BURGIN [*20*], die zuerst auf den hohen Pantothensäuregehalt hingewiesen haben, vermuteten in diesem Vitamin einen Faktor, der für die Entwicklung der Larven zu Königinnen verantwortlich ist. GARDNER [*21*] fand bei Fütterungsversuchen an *Drosophila* eine deutlich lebensverlängernde Wirkung der Pantothensäure und schloß daraus auf einen gleichen Einfluß bei der Bienenkönigin. Untersuchungen unseres Arbeitskreises [*19*] zeigten, daß der Weiselfuttersaft im Mittel die etwa $2^1/_2$fache Menge an Pantothensäure gegenüber dem Königinnen-Altmaden-Futtersaft und die etwa 4fache Menge gegenüber dem Arbeiterinnenfuttersaft enthält, während *Biotin* in allen drei Futtersorten in fast gleicher Konzentration vorliegt. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch im *Folsäure*-Gehalt der Bienenfuttersäfte; er beträgt im Weiselfutter etwa das Doppelte gegenüber dem Arbeiterinnenfutter.

Bei der Überlegung, ob die festgestellten Unterschiede im Vitamingehalt von Königinnen- und

Arbeiterinnen-Jungmaden-Futtersaft einen Einfluß auf die Determinierung der Larven zu Königinnen haben können, darf der erhebliche Unterschied in der Futtermenge nicht unberücksichtigt bleiben, die den Larven in der Weiselzelle bzw. der normalen Brutzelle angeboten werden. Dadurch werden die Unterschiede der beiden Futter im Vitaminangebot noch ausgeprägter, und es fehlt deshalb nicht an Stimmen, die für die verschiedene Entwicklung der Bienenlarve nur die

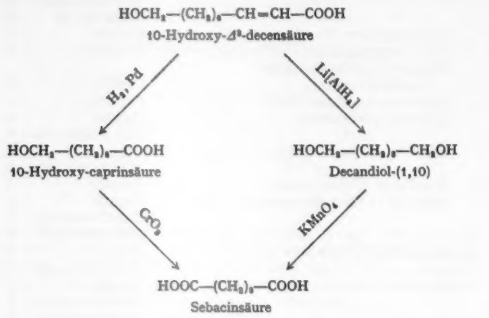


Fig. 11. Konstitutionsermittlung der 10-Hydroxy-Δ_2-decensäure durch stufenweise Verknüpfung mit der Sebacinsäure

unterschiedliche Futtermenge verantwortlich machen wollen [*38a*]. Diese Annahme hat an Wahrscheinlichkeit verloren, seitdem es uns erstmalig möglich war, einen qualitativen Unterschied zwischen den Futtersäften festzustellen [*22*]:

Bei der papierchromatographischen Untersuchung einer größeren Menge von Weiselfuttersaft ließ sich ein im UV schwach blau fluoreszierender Fleck feststellen. Es gelang, den für diese Fluoreszenz verantwortlichen Stoff aus 500 g Weiselfutter zu isolieren. Durch systematische Fraktionierung bei rotem Licht

Tabelle 2. *Vitamingehalt von Bienenfuttersäften*
γ/g Frischsubstanz

Vitamin	Weiselfuttersaft	Arbeiterfuttersaft
Thiamin	1,2—18	1,2
Riboflavin	6—28	10,8
Pyridoxin	2,2—50	nicht bestimmt
Nicotinsäure	48—125	52
Pantothensäure . . .	110—320*	26—46*
Biotin	1,6—4,1*	2,5—3,3 °
Folsäure	0,16—0,5*	0,11—0,25 °
Inosit	78—150	nicht bestimmt

* = Werte bestätigt. ° = Werte erstmals bestimmt.

und unter Kontrolle jedes Schrittes durch Fluoreszenzmessung im Chromatogramm (System Eisessig/Butanol/Wasser) wurden 4,7 mg eines einheitlichen Kristallisates erhalten. Es erwies sich als sicher identisch mit dem 2-Amino-4-hydroxy-6-(1,2-dihydroxypropyl)-pteridin, das aus 5-Desoxyarabinose und Triamino-hydroxy-pyrimidin synthetisch zugänglich ist (Fig. 12) und als *Biopterin* bezeichnet wird. Biopterin wurde 1955 von PATTERSON u. Mitarb. [*23*] aus menschlichem Harn isoliert und 1956 synthetisiert [*24*]. FORREST und MITCHELL [*25*] sowie VISCONTINI [*26*] fanden das Pterin bei *Drosophila*; es scheint auch bei der Mehlmotte [*27*] und beim Flußkrebs [*28*] vorzukommen.

Der Biopterin-Gehalt erwies sich als charakteristisch für Weiselfuttersaft! Zum Nachweis kleinster Mengen an Biopterin wurde neben der fluoreszenzanalytisch verfolgten Papierchromatographie auch die Wuchstoffwirkung des Pterins an dem Protozoon *Crithidia fasciculata* [*29*] verwendet. Dieser Test erlaubt noch den Nachweis von 0,2 mγ Biopterin gegenüber etwa 1 γ auf Grund der Fluoreszenz; er ist jedoch nicht streng spezifisch für Biopterin und berechtigt erst in Kombination mit dem chromatographischen Verhalten einer an Crithidia als wachstumsfördernd befundenen Fraktion zu einer bindenden Aussage über die Gegenwart von Biopterin. Bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Proben von Königinnen- und Arbeiterinnenfuttersaft der Monate Juni und Juli konnten wir in allen von uns geprüften Weiselfuttersäften Biopterin nachweisen, während es in den Arbeiterinnenfuttersäften nicht gefunden wurde. Bemerkenswerterweise führte die Aufarbeitung von Larven während der gleichen Sommermonate zu einem entsprechenden Ergebnis: Biopterin konnte nur in Königinnen-, nicht aber in Arbeiterinnenlarven nachgewiesen werden.

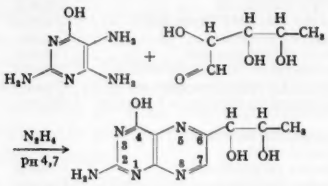


Fig. 12. Synthese des Biopterins aus 5-Desoxyarabinose und Triamino-hydroxy-pyrimidin

Ob das Biopterin eine besondere physiologische Bedeutung für die Determinierung der Larve zur Königin und für deren Entwicklung besitzt, wissen wir noch nicht. Im Rahmen von Versuchen, die der Lösung dieser Frage dienen sollen, wurde das Schicksal von radioaktiv markiertem Biopterin in Bienen verfolgt, und zwar durch Verfüttern an Larven im Bienenstock und im Thermostaten [*30*]. Bemerkenswerterweise hat sich gezeigt, daß das von Königinnenlarven im Bienenstock aufgenommene ^{14}C-markierte Biopterin bis in das Imaginalstadium hinein erhalten bleibt und nicht in den Stoffwechsel anderer in Königinnenlarven zahlreich vorkommender blau fluoreszierender Stoffe einbezogen wird. Auch 3 bis 4 Tage alte Arbeiterinnenmaden nehmen bei Aufzucht im Brutschrank mit Honig- und Hefefutter dargereichtes ^{14}C-markiertes Biopterin auf, das sich bis ins Puppenstadium ebenfalls unverändert nachweisen läßt. Ein Unterschied im Biopterin-Stoffwechsel zwischen Königin und Arbeiterin konnte in diesen Versuchsansätzen nicht beobachtet werden.

Das Vorkommen von zwei so kennzeichnenden Stoffen wie der 10-Hydroxy-Δ_2-decensäure und des Biopterins nebeneinander im Königinnenfuttersaft führte zu dem Versuch, beide Stoffe in den Kopfdrüsen von Ammenbienen nachzuweisen, um auf diesem Wege zu entscheiden, welche Drüsen an der Bereitung von Futtersaft beteiligt sind [*30*]. Getrennt präparierte Pharyngeal- und Thorakaldrüsen von Ammenbienen wurden entsprechend aufgearbeitet; beide als „Indikatoren" verwendeten Stoffe ließen sich nur in der Pharyngealdrüse — nicht in der Thorakaldrüse — nachweisen, und zwar etwa in demselben relativen Verhältnis, in dem sie im Gelée royale vorkommen. Durch Fütterung junger Stockbienen mit

^{14}C-markiertem Biopterin in Zuckersirup vermag man den Weg des Biopterins im Körper der Ammenbienen zu verfolgen; in solchen Versuchen ließ sich erkennen, daß der resorbierte Anteil des Biopterins im Organismus nicht gleichmäßig verdünnt, sondern gerichtet verteilt wird. Die Hauptaktivität ist in der Pharyngealdrüse zu finden, während in der Thorakaldrüse praktisch keine Aktivität nachzuweisen ist. Beide Versuchsreihen ergänzen sich und beweisen, daß nur die Pharyngealdrüse an der Bereitung des Futtersaftes beteiligt ist. Die Frage, wie die unterschiedliche Zusammensetzung der verschiedenen Futtersäfte hergestellt wird, ist noch offen. Schon diese ersten, noch tastenden Versuche mit ^{14}C-markiertem Biopterin an Bienen stützen die Vermutung, daß dem Biopterin eine physiologische Bedeutung zukommt. Die Untersuchungen werden auf breiterer Basis und unter Einbeziehung anderer Insekten *(Calliphora, Drosophila)* fortgesetzt.

III

Äußerst interessante Probleme liefert die *Endokrinologie* der Insekten; besonders die entwicklungsphysiologischen Wirkungen der Insektenhormone sind intensiv bearbeitet worden. Im Schema der Fig. 13 ist wiedergegeben, durch welche Hormone die Vorgänge der *Metamorphose* der Insekten ausgelöst und gesteuert werden [*31*]. Die Entwicklung der Insekten vollzieht sich in mehreren aufeinander folgenden Häutungen. Jede Häutung wird ausgelöst durch die Produktion eines Hormons, das in neurosekretorischen Drüsen des Gehirns gebildet wird. Dieses adenotrope Hormon wirkt auf die Prothorax-Drüse und veranlaßt diese, ein weiteres Hormon auszuschütten. Das Prothorakalhormon kann man als das Häutungs- oder Verpuppungshormon im engeren Sinne bezeichnen: es löst in der Epidermis eine Folge von Vorgängen aus, die zur Häutung führen. Die Art der Häutung, ob eine dem Larvenwachstum dienende „Larvenhäutung" oder eine zur Verpuppung führende „Puppenhäutung" stattfindet, wird bestimmt durch die Anwesenheit oder das Fehlen eines dritten Hormons, des Hormons der Corpora allata, das man auch „larvales Hormon" oder „Juvenilhormon" nennen kann, weil unter seiner Wirkung die Häutung larvalen Charakter annimmt. Solange die Corpora allata ihr Inkret ausschütten, antwortet die Epidermis auf den Reiz des Prothorakal-Hormons mit neuer Larvenhäutung. Schränken die Corpora allata (nach der letzten Larvenhäutung) ihre Hormonproduktion ein, so vollzieht sich die nächste durch das Prothorakal-Hormon ausgelöste Häutung als Puppenhäutung. In der aus ihr hervorgehenden Puppe vollzieht sich die Imaginal-Entwicklung, die ebenfalls vom Gehirn über die Prothorax-Drüse gesteuert wird.

Von den Metamorphose-Hormonen der Insekten wurde bisher nur das Prothorakal-Hormon in reiner kristallisierter Form dargestellt [*32*]; wir haben es *Ecdyson* (von griech. Ecdysis = Häutung) genannt. Da es sich um einen äußerst kostbaren Stoff handelt, sind unsere Kenntnisse über seine chemische Konstitution noch gering. 1954 konnten wir aus 500 kg Seidenspinnerpuppen 25 mg Ecdyson gewinnen; im letzten Jahr wurden nochmals 1500 kg Puppen aufgearbeitet und mit dem neuen Material erste vorläufige Einblicke in den Bau des Ecdysons gewonnen [*33*]. Die Bruttoformel $C_{18}H_{30}O_4$ dürfte gesichert sein. Die spektralen Eigenschaften enthalten wichtige Hinweise auf funktionelle Gruppen: Die Absorption bei 242 mμ und bei 6,12 μ ist auf eine α, β-ungesättigte Ketogruppe zurückzuführen, deren Bandenlage durch Chelatbildung zusätzlich nach rot verschoben ist. Im IR-Spektrum sind ferner Hydroxylbanden zu erkennen; die Zahl der Hydroxylgruppen ergab sich aus einer Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung zu zwei oder mehr. Eine C-Methylbestimmung durch Oxydation,

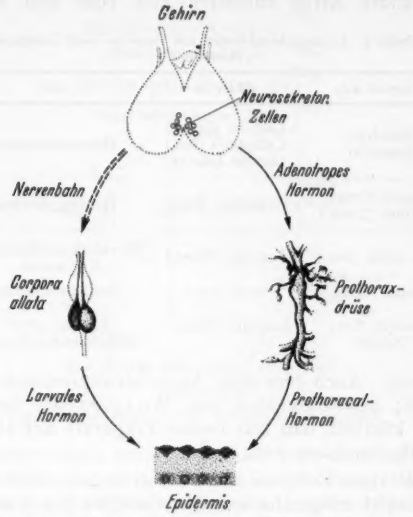


Fig. 13. Schema der Hormonwirkungen bei der Häutung und Verpuppung von Insekten (nach KARLSON und HANSER [*31*])

die sich mit 0,1 bis 0,2 mg durchführen läßt, lieferte Propionsäure und Essigsäure und läßt somit auf das Vorliegen einer C_2H_5-Gruppe, möglicherweise noch einer zusätzlichen CH_3-Gruppe schließen [*33a*]. Durch Alkali und Säure wird Ecdyson rasch inaktiviert; dabei tritt eine neue Absorptionsbande bei 265 mμ auf, die möglicherweise durch die Bildung eines doppelt ungesättigten Systems unter Wasserabspaltung bedingt ist. Die Bruttozusammensetzung des Ecdysons weist auf ein bizyklisches System hin, dessen Wesen durch eine Röntgen-Strukturanalyse ermittelt werden soll.

Die Arbeiten über die beiden anderen Metamorphose-Hormone haben in der letzten Zeit ebenfalls Fortschritte gemacht. P. KARLSON [*33*] hat die Ergebnisse der neueren Literatur folgendermaßen zusammengefaßt: „Das prothorakotrope Hormon des Gehirns wurde schon vor 40 Jahren von KOPEC [*34*] entdeckt; seine Experimente zeigten erstmalig, daß es auch bei Insekten Hormone gibt und daß das Gehirn innersekretorische Funktion besitzt. Die Wirkung des Gehirnhormons, die in der Aktivierung der Prothorakaldrüse besteht, konnte lange Zeit nur im Transplantations- und Exstirpationsexperiment nachgewiesen werden. Erst in diesem Jahr (1958) haben KOBAYASHI u. Mitarb. [*35*] über die Gewinnung von Extrakten berichtet, die das Hormon enthalten. Aus 8500 herauspräparierten Gehirnen gewannen sie 2 mg eines ätherlöslichen Extraktes, der im biologischen Test mit 0,1 mg pro Tier wirksam war. Als Testobjekt dienten hirnektomierte Puppen des Seidenspinners.

Auch das oben erwähnte Juvenilhormon ist lipoidlöslich. Wie beim Gehirnhormon hat es sehr vieler Versuche bedurft, um es in Form von Extrakten zu erhalten. Die Drüse scheint nur sehr wenig Hormon zu speichern; Extraktion von Drüsenmaterial, die klassische Methode der Wirbeltier-Endokrinologie, führte nicht zum Ziel. In Verfolgung eines zunächst unerklärlichen experimentellen Resultates fand C. M. WILLIAMS [*36*] eine reiche Quelle im Hinterleib des männlichen Falters von *Platysamia cecropia*. Nahe verwandte Arten enthalten kein oder sehr wenig Hormon. Auch hier sind Anreicherungsversuche im Gange; SCHNEIDERMAN und WILLIAMS [*37*] berichteten kürzlich, daß ihre besten Präparate mit $10^{-15}\gamma$ pro Tier wirksam sind.

Tabelle 3. *Austauschreaktionen von Insekten- und Crustaceen-Hormonen*

Extrakt aus	Aktiv in	Als
Bombyx (Insecta)	Leander (Crust.) Calliphora (Ins.) andere Insecta	Häutungshormon
Crangon (Crust.) Carcinus (Crust.)	Calliphora (Ins.)	Häutungshormon
Apis melit. (Ins.)	Leander (Crust.)	Eierstock-inhibierendes Hormon
Leander (Crust.)	Apis (Ins.)	„Königin-Substanz"
Bombyx (Ins.) (Köpfe)	Leander (Crust.)	Chromatophoren-aktivierendes Hormon

Das reine Ecdyson ist in seiner biologischen Wirkung nicht artspezifisch, es löst bei allen bisher untersuchten Insektenordnungen Häutungen aus, was auf eine weite Verbreitung des Hormons schließen läßt. Erwartungsgemäß konnten aus zahlreichen Insektenarten Ecdyson-wirksame Extrakte gewonnen werden; diejenigen aus Schmeißfliegen-Puppen *(Calliphora)* wurden soweit angereichert, daß das Ecdyson papierchromatographisch identifiziert werden konnte [*33*]. Bemerkenswerterweise lösen Extrakte aus *Crustaceen* auch Häutungen bei Insekten aus [*33*]; eine Fraktionierung von Extrakten aus 3000 kg Garneelen *(Crangon)* führte zu hochwirksamen Zubereitungen, jedoch verhielt sich das in ihnen enthaltene aktive Prinzip anders als das Ecdyson aus Insekten: es war bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd und in der Gegenstromverteilung deutlich stärker polar und zeigte nach Versuchen von CARLISLE als „Häutungshormon der Krebse" eine höhere Wirksamkeit als an Insekten [*33*]. Offenbar sind die Häutungshormone der Krebse und Insekten chemisch und physiologisch verschieden, können sich aber gegenseitig vertreten. Dieses Prinzip der „Austauschbarkeit" zeigt sich auch bei anderen Hormonen der beiden Arthropodengruppen, was durch die in Tabelle 3 wiedergegebene Gegenüberstellung [*33*] veranschaulicht wird. P. KARLSON [*33*] schreibt darüber: „Das ovarienhemmende Hormon der Krebse hat die gleiche Wirkung wie die Königinnen-Substanz der Bienen (ein von der Königin im Bienenstock sezernierter Stoff, der die Arbeiterinnen von der Anwesenheit ihrer Königin „verständigt"), und in Insekten-Köpfen findet sich ein Stoff, der die Chromatophoren der Krebse *(Leander serratus)* zur Kontraktion bringt, wie es von den Augenstiel-Extrakten der Crustaceen bekannt ist. Wir haben das aktive Prinzip angereichert; unsere besten Fraktionen sind noch mit 10^{-17} g pro Tier wirksam. Welche Bedeutung dieser hochaktiven Substanz für den Insektenorganismus zukommt, ist noch unbekannt."

IV

Am Beispiel der hormonalen Regulation der Insekten-Metamorphose lernten wir Wirkstoffe der Arthropoden kennen, die in ihrem Wesen und ihrer Bedeutung den Hormonen der Wirbeltiere entsprechen. Die Insekten vermitteln uns darüber hinausgehend noch den Zugang zu einem anderen Wirkstoff-Prinzip, das uns in den *Pheromonen* [*38*] entgegentritt. Darunter versteht man Stoffe, die in einem Organismus produziert werden, ihre Wirkung jedoch in einem anderen Individuum der gleichen Species entfalten, dieses z. B. zu einem bestimmten Verhalten veranlassen. Pheromone sind „chemische Sendboten zwischen Individuen", sie regeln die soziale Korrelation. Ein interessantes Pheromon haben wir oben schon beiläufig erwähnt (Tabelle 3), die sog. „Königin-Substanz" der Honigbiene. Damit meinen wir nicht eine Substanz aus dem Königinnenfutter, sondern ein interessantes Sekret der geschlechtsreifen Bienen-Königin, das von den Arbeiterinnen aufgenommen wird und sie darüber „verständigt", daß eine lebende Königin im Stock vorhanden ist. Fehlt es an der „Königin-Substanz", so tritt im Bienenstock die „Drohnenbrütigkeit" ein. Ähnlich wirkende Pheromone fand man bei Ameisen und Termiten. Man kann aber auch die determinierende Substanz des Weiselfuttersaftes zu den Pheromonen zählen; daraus sieht man, daß manche Pheromone den Vitaminen nahestehen.

Andere Pheromone gehören in die Klasse *spezifischer Duftstoffe*, d. h., sie wirken nicht oral, sondern olfaktorisch. Die Bedeutung von Duftstoffen für die soziale Korrelation ist besonders bei den Hautflüglern *(Hymenopteren)* erkannt worden. Die Rolle von Duftstoffen bei Bienen und das feine Unterscheidungsvermögen der Bienen für Duftqualitäten sind durch die Arbeiten von v. FRISCH bekannt. In den letzten Jahren haben HAAS [*39*] und KULLENBERG [*40*] zeigen können, daß bei solitär lebenden Hummeln und Wespen die Flugbahnen durch Duftmarken bestimmt werden. Frühmorgens versehen die ersten aus einem Nest schlüpfenden Hummelmännchen (z. B. der Art *Bombus hortorum*) die Umgebung des Nestes mit Duftmarken und legen gleichsam eine Spur.

Auch bei Ameisen ist schon länger die Existenz von charakteristischen Duftstoffen bekannt, man findet bei ihnen spezifische Nestgerüche und Wegmarkierungen, aber die Funktion vieler bei Ameisen vorkommender Duftstoffe ist noch unbekannt, und über ihre chemischen Eigenschaften weiß man nur wenig. PAVAN [*41*] beobachtete für die aus *Tapinoma nigerrimum* isolierten Stoffe *Methylheptenon* und *Propylisobutyl-keton* unter Mitwirkung von *Iridodial* eine insektizide Wirkung, ebenso wie für das aus *Iridomyrmex* isolierte *Iridomyrmecin* (Fig. 14).

Die Blattschneiderameise *Atta sexdens* produziert in ihrer Mandibulardrüse, die besonders bei den Soldaten mächtig entwickelt ist und mitsamt ihrem Reservoir volumenmäßig etwa $\frac{1}{5}$ der Kopfkapsel einnimmt, ein intensiv nach Zitronen duftendes Öl, das wir kürzlich analysieren konnten [*42*]. Die Köpfe von etwa 1000 Ameisen aus der Provinz São Paulo wurden unter Hexan homogenisiert, der Duftstoff

wurde in Petroläther aufgenommen, das Lösungsmittel verdampft, das verbleibende braune Öl im Hochvakuum destilliert und an Kieselgel auf Glasplatten chromatographisch aufgetrennt. Das Sekret erwies sich als ein Gemisch vieler Komponenten, die jeweils sehr verschiedenartige Geruchsnuancen — nach Melisse, Firnis, Gras und Früchten — zeigen und vermutlich mehreren Substanzklassen angehören. Der Zitronenduft des Nativöls geht auf die zu etwa 50% vorhandene Hauptkomponente zurück, die durch Spektrum, R_f-Wert und ihr Dinitrophenylhydrazon und Semicarbazon als *Citral* (Fig. 14) erkannt wurde. Es ist das erste Mal, daß dieser Aldehyd im Tierreich aufgefunden wurde, doch mag erwähnt werden, daß der strukturell sehr nahe verwandte Alkohol Citronellol aus Drüsen von Alligatoren isoliert wurde [*43*]. Nach ersten Versuchen von LINDAUER [*42*] über die Wirkung des Atta-Sekretes kommt ihm die Bedeutung eines Warn- und Schreckstoffes zu, möglicherweise dient er auch der Wegmarkierung. Wird den Ameisen der Extrakt aus den Köpfen oder das Sekret präparierter Drüsen auf Filterpapier angeboten, so geraten sie in höchste Erregung. Besonders die Soldaten eilen in großer Zahl herbei, sammeln sich mit gespreizten Mandibeln an der Duftstelle und zerstückeln sich gegenseitig. Wird ein artfremder Duftstoff in gleicher Konzentration angeboten, so läßt sich diese Kampfstimmung nicht auslösen. Die Wirkung einzelner Fraktionen der Aufarbeitung ist unterschiedlich stark und qualitativ nicht immer gleich, jedoch stets eindeutig positiv. Citral wirkt besonders stark, jedoch wird es von dem Gemisch aller flüchtigen Substanzen des Nativöls bedeutend übertroffen.

Besonders reizvoll ist das Studium geschlechtsspezifischer Pheromone, die als sog. *Sexual-Lockstoffe* im Insektenreich verbreitet vorkommen und biologisch vor allem bei Schmetterlingen näher untersucht wurden. Sie werden von dem einen Geschlecht produziert und dienen zum Locken und Erregen des anderen Geschlechts-Partners. Über die Chemie dieser Stoffe war bis vor kurzem nichts bekannt. Lediglich der geschlechtsspezifische Duftstoff der Wasserwanze *Belostoma indica* konnte von uns in seiner Konstitution geklärt werden. Dieses 7 cm lange und 3 cm breite Insekt lebt in den Flüssen, Seen und Reisfeldern tropischer Gegenden. Die Männchen besitzen dorsal im Abdomen zwei weiße, 4 cm lange und 2 bis 3 mm dicke Röhrchen, die je Tier etwa 0,02 cm³ einer klaren, nach Zimt duftenden Flüssigkeit enthalten, die in Südostasien als Gewürz bei fettreichen Speisen beliebt ist. Die Produktion dieses Duftstoffes ist auf die Männchen beschränkt, doch fehlt es leider gerade in diesem Fall an Versuchen, aus denen seine Funktion sicher erschlossen werden könnte; vieles spricht jedoch dafür, daß er als Lock- und Erregungsstoff auf Belostoma-Weibchen wirkt. Es gelang, mit wenigen Kubikzentimetern der natürlichen Essenz deren Natur zu ermitteln; durch analytischen Abbau und durch eine Synthese wurde gezeigt, daß es sich um das *trans-Δ_2-Hexenol-(1)-acetat*

$$CH_3-CO-O-CH_2-\overset{H}{\underset{H}{C}}=C-CH_2-CH_2-CH_3$$

handelt, also um den Ester eines ungesättigten primären aliphatischen Alkohols [*44*].

In vielen Laboratorien ist bereits große Mühe aufgewandt worden, Einblick in die Konstitution der *Sexual-Lockstoffe von Schmetterlingen* zu gewinnen, deren biologische Bedeutung jedem Naturliebhaber bekannt ist. Es handelt sich um (weitgehend) artspezifische Stoffe, die von den Schmetterlings-Weibchen in kleinen Hinterleibsdrüsen erzeugt und nach außen abgegeben werden. Die Wahrnehmung des Duftstoffes mit Hilfe der Antennen verrät dem Männchen der gleichen (oder nahe verwandten) Art

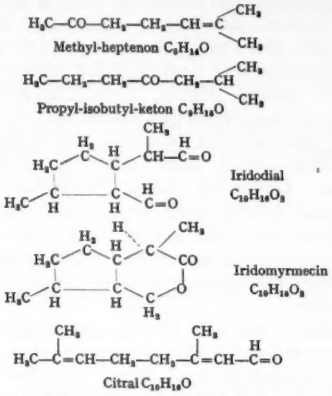


Fig. 14. Charakteristische Duftstoffe aus Ameisen

die Anwesenheit eines Weibchens und veranlaßt das Männchen, sich entgegen der Luftströmung (Windrichtung) auf die Suche nach dem Geschlechtspartner zu begeben. Dieses Verhalten erklärt, daß die Männchen oft aus weiter Entfernung angelockt werden [*45*]. Der Wunsch, mit Hilfe derart spezifisch wirkender Stoffe eine gezielte Schädlingsbekämpfung (z. B. gegen Nonne, Traubenwickler, Schwammspinner) zu betreiben, hat umfangreiche Freilandversuche an schädlichen Schmetterlingen ausgelöst, ohne daß es gelungen wäre, die mit Lipoidlösungsmitteln aus ihren Produktionsdrüsen zu extrahierenden Stoffe in reiner Form zu fassen und ihren chemischen Bau zu klären [*46*].

Wir haben versucht, den Sexual-Lockstoff des Seidenspinners *Bombyx mori* zu isolieren und chemisch zu kennzeichnen. Die Wahl dieses Objektes bietet gegenüber den Wildschmetterlingen große Vorteile: es handelt sich um ein im Laboratorium leicht zu züchtendes „Haustier", das durch die Seidenindustrie in größerer Menge zu beschaffen ist; die Falter nehmen keine Nahrung mehr auf, und da sie nicht fliegen können, lassen sie sich für das Experiment in offenen Schalen halten. Die Weibchen produzieren den Lockstoff in paarigen Drüsen, den Sacculi laterales, am letzten Abdominalsegment; er kann aus diesen Drüsen leicht durch Petroläther oder Alkohol-Äther extrahiert werden. Solche Extrakte dienten als Ausgangsmaterial für die Reindarstellung des Pheromons durch systematische Fraktionierung. Als Test zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Lockstoffs wurde das Verhalten der Seidenspinner-Männchen benutzt: Diese verharren normalerweise fast unbeweglich; bietet man ihnen an der Spitze eines Glasstabes einige Zentimeter von den Antennen entfernt geringe Mengen einer Lockstoff-haltigen Lösung dar, so geraten sie in starke Erregung, die sich bis zu schnellem Flügelschlag und rotierendem Schwirrtanz steigert.

Als „Lockstoff-Einheit" wurde diejenige Substanzmenge definiert, die in 1 cm³ einer Petroläther-Lösung enthalten ist, mit der man nach Benetzen der Glasstabspitze noch an 50% der Versuchstiere eine eindeutig positive Reaktion auslösen kann [*46*].

Trotz der günstigen Voraussetzungen bedurfte es zwanzigjähriger Bemühungen, um den Sexual-Lockstoff des Seidenspinners rein darzustellen und seine Konstitution zu ermitteln: Der Grund dafür liegt in einer extrem hohen Wirksamkeit des nur in äußerst geringer Konzentration in den Sacculi laterales gebildeten Stoffes. Im letzten Jahr hat der Ägypter EL S. AMIN, der zwei Jahre bevorzugter Gast unseres Laboratoriums sein und sich mit unserer Methodik vertraut machen durfte, nach Rückkehr in seine Heimat in einer englischen Zeitschrift [*47*] ohne unser Wissen veröffentlicht, ein von ihm isoliertes reines Lockstoff-Präparat habe sich als Dimethyl-amin erwiesen. Leider ist dieses „Ergebnis" einer sehr kritiklosen Arbeit trotz unserer Warnung [*48*] im Schrifttum verbreitet worden. Es muß daher auch hier nochmals erwähnt werden, daß die Angaben von AMIN über die Konstitution des Lockstoffes völlig falsch sind.

Nachdem wir auf Grund der langjährigen und ständig verbesserten Erfahrung im letzten Jahr erneut 5000 kg Seidenspinner-Kokons erwerben und den Extrakt aus etwa 500000 paarigen Drüsen der weiblichen Spinner fraktionieren konnten, wurde das Ziel unserer 1939 begonnenen Arbeit erreicht [*49*][1]). Es gelang, reinen Lockstoff in Gestalt von 12 mg seines kristallisierten *Nitro-azobenzol-carbonsäureesters* darzustellen. Der Ester ist physiologisch inaktiv; er liefert bei der Verseifung den freien Lockstoff-Alkohol, der die Lockstoff-Einheit in $10^{-10}\,\gamma$ enthält! Es handelt sich um einen zweifach ungesättigten Alkohol der Formel $C_{16}H_{30}O$. Aus dem UV-Spektrum des Esters folgt, daß beide Doppelbindungen konjugiert sind; das IR-Spektrum des freien Lockstoffs läßt auf eine primäre Alkoholgruppe, ein konjugiertes cis-trans-Dien und eine längere unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffkette schließen. Die katalytische Hydrierung von 2 mg Lockstoff ergab Cetylalkohol; dadurch wurde seine Struktur als *geradkettiges Hexadekadienol* ermittelt. Durch oxydative Spaltung von 1 mg Lockstoff-Ester mit Kaliumpermanganat nach einer eigens für diesen Zweck entwickelten Mikromethodik konnte die Lage der Doppelbindungen eindeutig geklärt werden, da alle 16 Kohlenstoffatome in Form von drei zu identifizierenden Spaltstücken (Buttersäure, Oxalsäure und ω-Hydroxy-caprinsäure) gefaßt werden konnten. Die zusammenfassende Deutung aller Befunde führt zur Konstitution eines Hexadekadien-(10.12)-ols-(1):

$$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_8-CH_2\cdot OH$$

Damit ist erstmalig der Bau des geschlechts- und artspezifischen Sexual-Lockstoffs eines Schmetterlings bekannt. Offen bleibt noch die Frage nach seiner Konfiguration: welches der beiden möglichen cis/trans-Diene vorliegt, muß durch Synthese geklärt werden. Wenn sich — wie wir hoffen — die Erwartung bestätigen sollte, daß die Sexual-Pheromone der Schmetterlinge alle dem gleichen Stofftypus angehören, so stände uns mit dem Bombyx-Lockstoff der Schlüssel zur Verfügung, der den Zugang zu dieser physiologisch und praktisch interessanten Wirkstoffklasse öffnet.

Bemerkenswert ist die extrem hohe physiologische Wirksamkeit des Lockstoffs: In der Test-Lösung, mit der nach der Definition der „Lockstoff-Einheit" die Wirksamkeitsgrenze erreicht wird, befinden sich $10^{-10}\,\gamma$ in 1 cm³. $10^{-10}\,\gamma$ entsprechen größenordnungsmäßig 10^5 Moleküle Lockstoff. An der Glasstabspitze, die mit der Testlösung benetzt wird, bleiben etwa 10^{-2} cm³ Lösung haften, die somit rund 10^3 Moleküle enthalten. Der mit dieser geringen Molekülzahl behaftete „Zauberstab" bringt 50 von 100 einzeln gehaltenen Seidenspinner-Männchen zum Flügelschlagen: berücksichtigt man, daß der Dampfdruck des Hexadekadienols nicht hoch ist und die verdampfenden Moleküle den Luftraum zwischen Glasstab und Antenne zu überbrücken haben, so dürften nur einzelne oder sehr wenige Moleküle die sensiblen Elemente der Antenne erreichen. Welch Verstärkungsprinzip hier zum Auftreten eines meßbaren Aktionspotentials [*50*] und zu dem Ablauf einer recht komplizierten Verhaltensweise führt, ist noch ganz unbekannt. Den Biochemiker überrascht der relativ einfache Bau eines Stoffes mit so spezifischer Wirkung: der Lockstoff enthält keine Verzweigung der Kohlenstoffkette und kein asymmetrisches Kohlenstoffatom; offenbar liegt ein Teil der Spezifität in der Konfiguration des konjugierten Doppelbindungs-Systems. Das Studium der Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung dürfte an diesem Beispiel besonders interessante Ausblicke bieten.

[1]) Die ab hier im Text folgenden Angaben über Reindarstellung und Konstitutionsermittlung des *Bombyx*-Lockstoffs wurden im Vortrag auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wiesbaden noch nicht gemacht. Ihre erste Veröffentlichung erfolgte in einem Vortrag vor der Münchener Chemischen Gesellschaft am 17. Februar 1959. Das Wiesbadener Manuskript wurde bei seiner Drucklegung durch Einfügen der neuen Ergebnisse ergänzt.

Literatur

[*1*] BECKER, E.: Biol. Zbl. **59**, 597 (1939). — Naturwiss. **29**, 237 (1941). — Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre **80**, 157 (1942). [*2*] KÜHN, A.: a) Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **1941**, 231. — b) Naturwiss. **43**, 25 (1956). — [*3*] BUTENANDT, A.: Naturwiss. **40**, 91 (1953). — [*4*] KARLSON, P.: Ergebn. Enzymforsch. **13**, 85 (1954). — [*5*] BUTENANDT, A., W. WEIDEL u. H. SCHLOSSBERGER: Z. Naturforsch. **4b**, 242 (1949). — [*6*] BUTENANDT, A., U. SCHIEDT, E. BIEKERT u. P. KORNMANN: Liebigs Ann. Chem. **586**, 217 (1954). — BUTENANDT, A., u. G. NEUBERT: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **301**, 109 (1955). — [*7*] BUTENANDT, A., U. SCHIEDT, E. BIEKERT u. R. J. T. CROMARTIE: Liebigs Ann. Chem. **590**, 75 (1954). — [*8*] BUTENANDT, A., U. SCHIEDT u. E. BIEKERT: Liebigs Ann. Chem. **588**, 106 (1954). — [*9*] BUTENANDT, A., E. BIEKERT u. B. LINZEN: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **305**, 284 (1956). — [*10*] KARLSON, P., u. D. BÜCKMANN: Naturwiss. **43**, 44 (1956). — [*11*] BUTENANDT, A., E. BIEKERT u. R. BECKMANN: Liebigs Ann. Chem. **607**, 207 (1957). — [*12*] BUTENANDT, A., E. BIEKERT u. N. KOGA: Unveröffentlicht. — [*13*] BUTENANDT, A., E. BIEKERT u. B. LINZEN: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **312**, 227 (1958); **313**, 251 (1958). — BUTENANDT, A., G. NEUBERT u. U. BAUMANN: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **314**, 15 (1959). — BUTENANDT, A., u. G. NEUBERT: Liebigs Ann. Chem. **618**, 167 (1958). — LINZEN, B.: Verh. dtsch. zool. Ges. **1958**, 144. Leipzig 1959. — [*14*] SCHWINCK, I.: Naturwiss. **40**, 365 (1953). — [*15*] LINZEN, B.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **314**, 12 (1959). — [*16*] BROCKMANN, H., u. H. MUXFELDT: Angew. Chem. **68**, 69 (1956). — [*17*] GRIPENBERG, J.: Acta chem. scand. **12**, 603 (1958). — [*18*] BUTENANDT, A., u. H. REMBOLD: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 284 (1957). — [*19*] LINGENS, F., u. H. REMBOLD: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **314**, 141 (1959). — [*20*] PEARSON, P. H., u. C. I. BURGIN: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **48**, 415 (1941). — [*21*] GARDNER, T. S.: J. Gerontol. **3**, 1 (1948). — [*22*] BUTENANDT, A., u. H. REMBOLD: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **311**, 79 (1958). — [*23*] PATTERSON, E. L., H. T. BROQUIST, A. M. ALBRECHT, M. H. v. SALTZA u. E. L. R. STOKSTAD: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3167 (1955). — PATTERSON, E. L., M. H.

v. SALTZA u. E. L. R. STOKSTAD: J. Amer. Chem. Soc. 78, 5871 (1956). — [24] PATTERSON, E. L., R. MILSTREY u. E. L. R. STOKSTAD: J. Amer. Chem. Soc. 78, 5868 (1956). — [25] FORREST, H. S., u. H. K. MITCHELL: J. Amer. Chem. Soc. 77, 4865 (1955). — [26] VISCONTINI, M., M. SCHOELLER, E. LOESER, P. KARRER u. E. HADORN: Helv. chim. Acta 38, 1222 (1955). — VISCONTINI, M., E. LOESER, P. KARRER u. E. HADORN: Helv. chim. Acta 38, 2034 (1955). — VISCONTINI, M., u. H. RASCHIG: Helv. chim. Acta 41, 108 (1958). — VISCONTINI, M., E. LOESER u. P. KARRER: Helv. chim. Acta 41, 440 (1958). — [27] VISCONTINI, M., A. KÜHN u. A. EGELHAAF: Z. Naturforsch. 11b, 501 (1956). — [28] VISCONTINI, M., H. SCHMID u. E. HADORN: Experientia [Basel] 11, 390 (1955). — [29] BROQUIST, H. P., u. A. M. ALBRECHT: Proc. Soc. Exp. Biol. 89, 178 (1955). — [30] HANSER, G., u. H. REMBOLD: Unveröffentlicht. — [31] KARLSON, P., u. G. HANSER: Z. Naturforsch. 8b, 91 (1953). — [32] BUTENANDT, A., u. P. KARLSON: Z. Naturforsch. 9b, 389 (1954). — [33] KARLSON, P.: Symp. Insect Biochem., IV. Intern. Congr. Biochem., Wien. London: Pergamon Press (im Druck). — [33a] KARLSON, P., u. P. SCHMIALEK: Unveröffentlicht. — [34] KOPEC, S.: Bull. int. Acad. Cracovie (B) 57 (1917). — Biol. Bull. Woods Hole 42, 322 (1922). — [35] KOBAYASHI, M., u. J. KIRIMURA: Nature [London] 181, 1217 (1958). — [36] WILLIAMS, C. M.: Nature [London] 178, 212 (1956). — [37] WILLIAMS, C. M.: Sci. Amer. 1958, 67. — [38] a) KARLSON, P., u. A. BUTENANDT: Ann. Rev. Entomol. 4, 39 (1959) — b) KARLSON, P., u. M. LÜSCHER: Naturwiss. 46, 63 (1959). — [39] HAAS, A.: Z. Naturforsch. 1, 596 (1946). — Naturwiss. 39, 484 (1952). — [40] KULLENBERG, B.: Zool. Bidrag fran Uppsala 31, 253 (1956). — [41] PAVAN, M.: Symp. Insect Biochem., IV. Internat. Congr. Biochem., Wien. London: Pergamon Press (im Druck). — [42] BUTENANDT, A., B. LINZEN u. M. LINDAUER: Emil-Witschi-Festschrift 1959 (im Druck). — [43] FESTER, G., u. F. A. BERTUZZI: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 365 (1934). — FESTER, G., F. A. BERTUZZI u. D. PUCCI: Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 37 (1937). — [44] BUTENANDT, A., u. NGUYEN-DANG TAM: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 308, 277 (1957). — [45] SCHWINCK, I.: Z. vergl. Physiol. 37, 19 (1954). — [46] BUTENANDT, A.: Nova Acta Leopoldina, N.F. 17, 445 (1955). — Naturwiss. Rdsch. 8, 457 (1955). — [47] AMIN, EL S.: J. Chem. Soc. [London] 1957, 3764. — [48] BUTENANDT, A., u. E. HECKER: Proc. Chem. Soc. [London] 1958, 53. — [49] BUTENANDT, A., R. BECKMANN, D. STAMM u. E. HECKER: Z. Naturforsch. 14b, 283 (1959). — [50] SCHNEIDER, D., u. E. HECKER: Z. Naturforsch. 11b, 121 (1956).

München, Max-Planck-Institut für Biochemie und Physiologisch-Chemisches Institut der Universität

Eingegangen am 30. Mai 1959

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Die thermisch-inhomogene Glimmsäule

Zur Berechnung der radialen Verteilung von Trägerdichte und Neutralgastemperatur einer thermisch-inhomogenen Schottky-Säule[1]) ist nach FUNK und SEELIGER[2]) sowie WASSERRAB[3]) die Differentialgleichung für die Elektronenverteilung mit derjenigen für die Wärmeleitung zu koppeln. Hierzu wird von den Diffusionsgleichungen für Elektronen (e) und positive Ionen ($+$), von der Trägerbilanz, Ambipolaritäts- und Quasineutralitätsbeziehung sowie der Wärmeleitgleichung

$$\left.\begin{aligned} j_e &= [-D_{e0}\,\mathrm{grad}\,n_e + b_{e0}\,n_e\,\mathrm{grad}\,V]\,Tp_0/(T_0p) \\ j_+ &= [-D_{+0}\,\mathrm{grad}\,n_+ - b_{+0}\,n_+\,\mathrm{grad}\,V]\,Tp_0/(T_0p) \\ \mathrm{div}\,j_e &= q_0\,T_0p/(Tp_0)\,n_e \qquad j_\varepsilon = j_+ \qquad n_e \simeq n_+ \\ \mathrm{div}\,\varkappa\,\mathrm{grad}\,T &+ T_0p\,L_0/(Tp_0)\cdot n_e = 0 \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

ausgegangen. Dabei bedeuten j_ν bzw. n_ν Strom- bzw. Trägerdichten, p Druck, T Neutralgastemperatur, V Potential, $\varkappa$ den Wärmeleitkoeffizienten, ferner $q_0\,n_e$ die direkte Stoßionisation pro Zeit- und Volumeneinheit, L_0 elastische Verluste pro Zeiteinheit, $D_{\nu 0}$ bzw. $b_{\nu 0}$ Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten (letztere Größen bei T_0 °K und p_0 Torr). Ihre Kopplung führt unter Annahme eines proportionalen Zusammenhanges zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperatur: $\varkappa = \Lambda T$ mit der Transformation

$$\xi = \sqrt{\frac{q_0}{D_{a0}}}\,\frac{p}{p_0}\,x \qquad \vartheta(\xi) = \frac{T(x)}{T_0} \qquad n = \frac{n_e}{n_{e0}} \quad (2)$$

(x radiale Ortskoordinate, D_a ambipolarer Diffusionskoeffizient, n_{e0} Elektronenkonzentration in der Rohrmitte) auf eine lineare Beziehung zwischen Trägerdichte und Gastemperatur sowie eine nichtlineare Differentialgleichung für die Temperaturverteilung:

$$n = \frac{2}{A}\,[\vartheta - \vartheta(0)] - 1\,, \quad (3a)$$

$$\mathrm{div}\,\vartheta\,\mathrm{grad}\,\vartheta + \frac{2\,[\vartheta - \vartheta(0)] + A}{2\vartheta} = 0 \quad (3b)$$

mit $A = \dfrac{2D_{a0}p_0\,L_0 n_{e0}}{T_0^2 \Lambda\, q_0\, p}$. Erstere ermöglicht bereits Aussagen über den Grad der Inhomogenität in Abhängigkeit gewisser Plasmaparameter, indem sich die Temperaturdifferenz zwischen Rohrmitte und Rohrwand $T(0) - T(x_R)$ als proportional der die Plasmagrößen enthaltenden Größe A erweist, wobei noch als Parameter das Verhältnis der Randkonzentration zu derjenigen in der Rohrachse eingeht. Zur Berechnung der örtlichen Verteilung muß dagegen (3b) integriert werden, was z. B. bei Zugrundelegung ebener Symmetrieverhältnisse nach Vornahme einer Reihe von Transformationen eine Lösung in geschlossener Form:

$$\left.\begin{aligned} n &= (2\vartheta + k_1)/A, \\ \xi &= \left(\sqrt{A^2 - (2\vartheta + k_1)^2} + k_1 \arcsin\frac{2\vartheta + k_1}{A} + k_2\right)\Big/2 \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

gestattet (k_1, k_2 Integrationskonstante). Um die in A auftretende Elektronenkonzentration in der Entladungsmitte durch eine experimentell leichter zu bestimmende Größe zu ersetzen, wird die Lösung für die Temperatur- und Trägerdichteverteilung zu einer Darstellung der Stromstärke verwendet. Bei Kenntnis von Rohrradius, Druck, Stromstärke, Längsgradient, Elektronentemperatur und Wandtemperatur des Neutralgases — x_R, p, J, G, T_e, $T(x_R)$ — kann dann eine vollständige Auswertung des Lösungssystems und damit eine Überprüfung an experimentellen Ergebnissen erfolgen. Als ein erster Schritt hierzu wurden zwei Zustände in Argon verfolgt, für die einigermaßen zusammenpassende Werte der erforderlichen Parameter in der Literatur zur Verfügung standen. Dabei werden x_R, p, J, T_e und G den Messungen von SEELIGER und HIRCHERT[4]) entnommen, die Wandtemperatur aus LOMPE und SEELIGER[5]), b_{e0} mit Hilfe des Transportquerschnittes und der von WOJACZEK und RADEMACHER[6]) geprüften Beweglichkeitsformel, L_0 auf Grund des elastischen Querschnittes bei Integration über eine Maxwell-Verteilung; schließlich wurde Λ zu $\Lambda = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$ angesetzt[7]). Die Tabelle gibt eine Zusammenstellung der benutzten Parameter ($p_0 =$ 1 Torr, $T_0 = 273°$ K), und zwar für $x_R = 2$ cm und $p = 1{,}8$ Torr.

$\frac{J}{A}$	$3\frac{kT_e}{2e}$ V	G V cm^{-1}	b_{e0} cm^2 V^{-1} s^{-1}	L_0 W	$T(x_R)$ °K	A	$T(0)$ °K
$5 \cdot 10^{-2}$	1,7	1,17	$4{,}33 \cdot 10^6$	$1{,}45 \cdot 10^{-14}$	310	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	312,8
$3 \cdot 10^{-1}$	1,66	0,69	$4{,}48 \cdot 10^6$	$1{,}36 \cdot 10^{-14}$	345	$1{,}20 \cdot 10^{-1}$	361,4

Eine weitergehende und ausführlichere Darstellung, insbesondere auch für die Verhältnisse bei größeren Inhomogenitäten ist vorgesehen.

Institut für Gasentladungsphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Greifswald

JOHANNES WILHELM

Eingegangen am 2. Mai 1959

[1]) SCHOTTKY, W.: Physik. Z. 25, 342, 635 (1924). — [2]) FUNK, W., u. R. SEELIGER: Z. Physik 110, 271 (1938). — [3]) WASSERRAB, T.: Z. Physik 129, 190 (1951). — [4]) SEELIGER, R., u. H. HIRCHERT: Ann. Phys. 11, 817 (1931). — [5]) LOMPE, A., u. R. SEELIGER: Ann. Phys. 15, 300 (1932). — [6]) WOJACZEK, K., u. K. RADEMACHER: Ann. Phys. 18, 237 (1956). — [7]) D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 1136. — KNOLL, M., F. OLLENDORFF u. R. ROMPE: Gasentladungstabellen.

Zur Messung des Netzebenenabstandes beim Elektronenreflexionsbild

Man beobachtet zwar eine Oberfläche des Objekts mit Hilfe der Reflexion von Elektronen. Am aufgenommenen Bild mißt man aber nur mit einem beträchtlichen Fehler die den Beugungsringen entsprechenden Netzebenenabstände; denn das Zentrum der Ringe ist in diesem Bild nicht deutlich bestimmbar. Der Autor hat einen Versuch angestellt, um diese Schwierigkeit zu überwinden.

Als Versuchsprobe diente die oxydierte Oberfläche einer Legierung (Ni—Cu, 50 At.-%). Fig. 1 wurde aufgenommen,

Fig. 1. Bild mit den kontinuierlich veränderten Wellenlängen (0,03011 bis 0,03431 Å). Kameralänge: 495 mm. Positiv in 2,3-facher Vergrößerung

indem die Wellenlängen der eingestrahlten Elektronen von 0,03011 bis zu 0,03431 Å kontinuierlich verändert wurden. Fig. 2 wurde an derselben Lage der Probe wie bei Fig. 1 mit einer bestimmten Wellenlänge aufgenommen (vgl. die beiden Bilder). Für Fig. 1 haben wir eine Beziehung unter unserer Anordnung:

$$d = L \frac{\Delta \lambda}{\Delta r}, \qquad (1)$$

wo d den Netzebenenabstand, $\Delta \lambda$ den Betrag der Wellenlängeänderung, Δr die in Fig. 1 zu messende Ausdehnung des

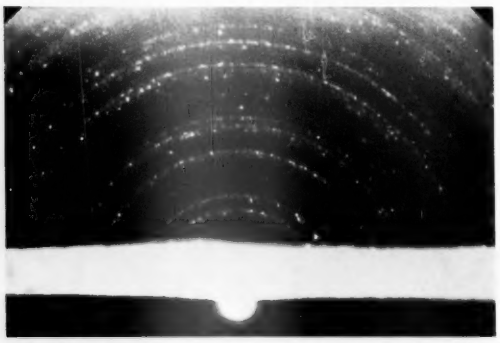


Fig. 2. Bild mit einer bestimmten Wellenlänge (0,03011 Å)

Beugungsfleckes und L die Kameralänge (495 mm) bedeutet. Nach Gl. (1) und Fig. 1 erhalten wir als d-Wert 2,40, 2,08, 1,50, 1,30 und 1,20 Å. Diese Werte stimmen annähernd mit den bekannten (111)-, (200)-, (311)- und (222)-Netzebenenabständen des NiO-Kristalles überein. Auf diese Weise gestattet unser Verfahren, die Netzebenenabstände zu messen, ohne die Lage des Zentrums der Beugungsringe zu kennen. Das Verfahren ist besonders günstig, wenn die Probe ziemlich grobkörnig ist.

The Institute of Physical and Chemical Research, 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo, Japan

S. Yamaguchi

Eingegangen am 13. April 1959

Verbotene Reflexe und Intensitätsanomalien im Kikuchidiagramm des Siliciums

Der (222)-Reflex sollte bei Röntgen- und Elektroneninterferenzen an Kristallen vom Diamantgittertyp ausgelöscht sein. Jedoch wurde der 222-Interferenzring bei Elektroneninterferenzen an polykristallinen Siliciumaufdampfschichten[1]) beobachtet. Bei Röntgeninterferenzen an Einkristallen tritt der 222-Reflex auch bei solchen Einstrahlrichtungen auf, bei denen keine Umweganregung[2a]) eintritt[2b]). Das Kikuchidiagramm, das bei Elektroneninterferenzen an Einkristallen entsteht, läßt große Teile der Reflexionskegel übersehen. Man erkennt daher leicht, in welchem Teil seines Reflexionskegels ein Reflex auftritt.

Eine Siliciumeinkristallscheibe, deren Oberflächen nahezu parallel (111) waren, wurde streifend mit 57 kV-Elektronen bestrahlt. Die Kikuchilinien (hhh), d.h. die Schnittlinien der Reflexionskegel (hhh) mit der zum Primärstrahl senkrecht stehenden Photoplatte, verlaufen dann nahezu parallel der Schattenkante. Die Einstrahlrichtung in der (lll)-Ebene wurde um 120° variiert. Wegen der Dreizähligkeit von [111] erfaßt man so alle kristallographisch verschiedenen Richtungen auf den Reflexionskegeln (hhh).

Es treten die ersten acht Ordnungen der Kikuchilinie (hhh) auf. Die Linie (111) ist unscharf, die höheren Ordnungen werden erwartungsgemäß mit zunehmendem h schärfer abgebildet. Sieht man zunächst von der Einstrahlrichtung $[0\bar{1}1]$ ab, bei der sich beim Diamantgitter die maximale Anzahl von Kikuchilinien kreuzen und in deren Nähe daher die Linien schwer einzeln auf den Aufnahmen verfolgt werden können, so treten die Kikuchilinien (111), (222), (333) für alle Richtungen auf. Nahe der Einstrahlrichtung $[11\bar{2}]$ fallen die Kikuchilinien (444) und (555) im Winkel außerhalb der Bänder $(\bar{1}31)$ und $(3\bar{1}1)$ aus. Die „verbotene" Kikuchilinie (666) tritt nur stellenweise auf, insbesondere verstärkt im Winkel innerhalb der Bänder $(\bar{1}73)$ und $(7\bar{1}3)$. Diese Intensitätsanomalien sind im Einklang mit den von Menzel-Kopp[3]) angegebenen Regeln. (Die anomalen Bereiche sind begrenzt durch Stellen, für die folgende Umweganregungen möglich sind: $444 = 3\bar{1}1 + 222 + \bar{1}31$, $555 = 3\bar{1}1 + 333 + \bar{1}31$, $666 = \bar{1}73 + 7\bar{1}3$). Die Kikuchilinien (777) und (888) weisen ebenfalls Intensitätsanomalien auf. Bei der Einstrahlrichtung $[0\bar{1}1]$ sind die Kikuchilinien (333) und höhere Ordnungen im Winkel außerhalb der Bänder (022) und (311) geschwächt und teilweise ausgelöscht. Dagegen sind die Linie (111) deutlich und die „verbotene" Linie (222) schwach auch bei der Einstrahlrichtung $[0\bar{1}1]$ erkennbar. Bei den schräg zur Scheibenoberfläche verlaufenden anderen {111}-Ebenen können die ersten vier Ordnungen ihrer Kikuchilinien, also auch die „verbotene" zweite Ordnung, erkannt werden. Der Raum zwischen den beiden zusammengehörenden, unscharf erscheinenden (111)-Linien („Kikuchiband") ist durch die gestreuten Elektronen stärker geschwärzt als der übrige Untergrund. Jedoch heben sich die {220}-Kikuchibänder der dichter besetzten {110}-Ebenen merklich intensiver vom Streuuntergrund ab.

Da das Kikuchidiagramm unmittelbar die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kristallgitter anzeigt, sind bei der Konstruktion der Brillouin-Zonen die Normalebenen zu den Vektoren {222} des reziproken Diamantgitters mit zu berücksichtigen. Dadurch werden allerdings die ersten zwei Brillouin-Zonen nicht verändert, da das Oktaeder {222} durch die Ecken des Rhombendodekaeders {220} (= 2. Brillouin-Zone) geht.

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Forschungsinstitut Frankfurt a. Main

Herbert Ehinger

Eingegangen am 12. Juni 1959

[1]) Hass, G.: Z. anorg. allg. Chem. **257**, 166 (1948). — [2]) Renninger, M.: a) Z. Physik **106**, 141 (1937); b) Vortrag auf der Diskussionstagg der Sektion für Kristallkunde der Dtsch. Mineralog. Ges. Berlin, April 1959. — [3]) Menzel-Kopp, Chr.: Ann. Physik (6) **9**, 259 (1951).

Anteil „heißer Teilchen" an der Aktivität der bodennahen Atmosphäre

Für die Beurteilung der Gefährdung durch langlebige künstliche Radioaktivität der bodennahen Atmosphäre ist die Kenntnis der Aktivitätsverteilung auf Einzelpartikeln wesentlich. In letzter Zeit wurde wiederholt auf das Auftreten von Teilchen hoher Aktivität hingewiesen[1]). Im allgemeinen haben nur Aerosolteilchen mit Durchmessern von 0,05 bis 5 μ eine

längere Verweilzeit in Bodennähe. Sie werden durch meteorologische Auswaschprozesse kaum erfaßt und können über weite Strecken horizontal verfrachtet werden. Handelt es sich dabei um Spaltprodukte, die aus Atomwaffenversuchen stammen, so kann die Aktivität solcher Teilchen in Einzelfällen bis zu etwa 10^{-3} µC betragen. Während Teilchen kleiner als 0,5 µ mit großer Wahrscheinlichkeit wieder ausgeatmet werden[2]), setzen sich solche von 0,5 bis 10 µ Durchmesser vor allem im Alveolarraum und den unteren Bronchien fest[3]). Werden stärker radioaktive Teilchen auf diese Weise örtlich festgelegt, so können sie in den Zellen des unmittelbar angrenzenden Gewebes eine erhebliche Strahlenbelastung verursachen. Nun ist zwar, vor allem bei der natürlichen Aktivität, keine Proportionalität zwischen der Aktivitäts- und der Teilchengrößen-Verteilung zu erwarten, da es sich hier im wesentlichen um Anlagerungsprozesse der Radon- und Thoron-Nachfolger an vorhandene inaktive Kerne handelt. Dagegen ist bei den thermisch entstandenen Teilchen langlebiger künstlicher Aktivität ein wesentlich engerer Zusammenhang zwischen Aktivität und Teilchengröße zu vermuten.

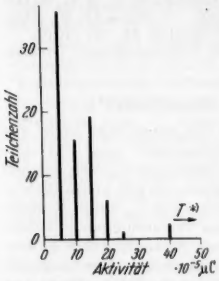


Fig. 1. Häufigkeitsverteilung von Teilchen langlebiger Spaltprodukte in der bodennahen Atmosphäre mit Aktivitäten größer als 10^{-6} µC. (In der Zeit von Oktober 1958 bis März 1959 registrierte Teilchen). $T^* \rightarrow 1$ Teilchen bei $190 \cdot 10^{-5}$ µC

Um die Häufigkeit und die Aktivitätsverteilung von Teilchen mit größerer Aktivität abschätzen zu können, wurden die Filterbänder eines kontinuierlich messenden Zweikanal Luftmonitors[4]) ausgewertet. (Glasfaserfilter, $\eta \sim 55\%$, wirksame Breite 12 mm, Luftdurchsatz 20 m³ h⁻¹.) Die Messungen erstreckten sich über den Zeitraum vom Oktober 1958 bis März 1959. Durch direkte Registrierung mit β-Szintillatoren ließen sich unter günstigen Umständen Einzelteilchen mit Aktivitäten größer als 10^{-6} µC durch kurzzeitige Aktivitätsanstiege erkennen. Daß es sich dabei um ein oder mehrere an fast derselben Stelle des Filterbandes abgelagerte Einzelteilchen handeln mußte, ließ sich aus Registriergeschwindigkeit, Filtervorschub (60 mm h⁻¹) und dem Verhältnis von gleichzeitig gemessener (2,5 cm) zu gleichzeitig bestaubter Bandlänge (10 cm) feststellen. In der verwendeten Anordnung betrug dieses Verhältnis also 1:4.

Teilchen mit Aktivitäten über 10^{-4} µC konnten stets schon in der ersten Registrierstufe nachgewiesen werden, obwohl hier im Mittel die natürliche kurzlebige Aktivität die langlebige künstliche um etwa zwei Größenordnungen übertrifft. Bei Aktivitäten über 10^{-5} µC waren Einzelteilchen in der zweiten Registrierstufe (60 Std Verzögerung) immer zu identifizieren, während Teilchen mit Aktivitäten unter 10^{-5} µC durch die Registrierung nur zum Teil erfaßt wurden, da sie entweder an Tagen mit großer mittlerer Aktivität im Untergrund verschwanden oder dichter aufeinanderfolgten, als $\frac{1}{4}$ der Bestaubungslänge entsprach. Autoradiographien eines Teils der Filterbänder ergaben, daß bei der Registrierung nur etwa 15% der Teilchen mit Aktivitäten zwischen 10^{-6} und 10^{-5} µC erfaßt wurden. Darüber hinaus zeigten die Autoradiographien, daß die Zahl der einer direkten Registrierung nicht zugänglichen Teilchen zwischen 10^{-8} und 10^{-6} µC die der Teilchen größer als 10^{-6} µC etwa um zwei Größenordnungen übertraf. Wenn man Proportionalität zwischen Aktivität und Teilchengröße annimmt, würde dies etwa dem Potenzverteilungsgesetz nach JUNGE[5]) entsprechen.

Fig. 1 zeigt die Aktivitätsverteilung der durch Registrierung erkannten Teilchen größer als 10^{-6} µC. Die diskriminierenden Einflüsse der Meßmethode wurden dabei nicht berücksichtigt. In Fig. 2 ist der absolute und prozentuale Anteil der registrierten Teilchen an dem mittleren Monatswert der langlebigen künstlichen Aktivität wiedergegeben. Das Zurückgehen des Anteils von Teilchen größer als 10^{-6} µC an der Gesamtaktivität nach Aufhören der Bombenteste Mitte November des letzten Jahres ist durch die Abnahme der Teilchen mit Aktivitäten größer als 10^{-4} µC begründet. Von Ende Februar bis jetzt wurden Teilchen bis zu 10^{-5} µC in geringer Zahl nur bei Einbrüchen von Polarluftmassen beobachtet. Von einigen Teilchen größer als 10^{-4} µC wurden Abklingkurven aufgenommen. Sie zeigten das für Spaltproduktgemische typische Verhalten und führten zu Explosionszeitpunkten im Oktober und November des letzten Jahres. Im Beobachtungszeitraum kam auf 500 m³ etwa ein Teilchen mit einer Aktivität größer als 10^{-6} µC. Bei dieser Angabe ist die diskriminierende Wirkung der Registrierung, wie sie sich aus den Autoradiographien ergab, berücksichtigt.

Eine direkte Bestimmung der Teilchengröße konnte nicht durchgeführt werden. Aus meteorologischen Gründen ist aber nur für Teilchen im Größenbereich zwischen 0,05 und 5 µ eine längere Verweilzeit in der unteren Atmosphäre zu erwarten. Nimmt man für die Dichte der Teilchen $\varrho = 2$ g cm⁻³ an, so würden für ausschließlich aus nicht zu alten Spaltprodukten bestehende Teilchen mit Durchmessern von 5, 1, 0,5, 0,1 µ

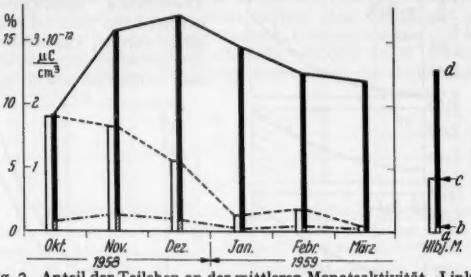


Fig. 2. Anteil der Teilchen an der mittleren Monatsaktivität. Linkes Bild: ——— Monatsmittel der spezifischen Aktivität; -------- prozentualer; — · — · — absoluter Anteil. Rechtes Bild: *ad* = Halbjahresmittel der spez. Aktivität; *ac* = prozentualer, *ab* = absoluter Anteil

Aktivitäten von etwa $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-5}, $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-8} µC folgen. Das aktivste beobachtete Teilchen hatte in Übereinstimmung damit eine Aktivität von $2 \cdot 10^{-3}$ µC, wie sie etwa maximal für ein Spaltproduktteilchen in großer Entfernung vom Explosionsort zu erwarten ist. Teilchen höherer Aktivität können in größerer Entfernung vom Zentrum nur kurze Zeit nach der Explosion auftreten, sofern sie nicht eine spezielle Zusammensetzung aufweisen.

Institut für Physik und Meteorologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim

W. MORGENSTERN und W. RENTSCHLER

Eingegangen am 19. Mai 1959

[1]) HERBST, W.: Z. Aerosolforsch. 7, 190 (1958). — KOLB, W., u. H. D. SCHULZ: Naturwiss. 46, 139 (1959). — [2]) KLOSTERKÖTTER, W., u. K. HOEGEN: Arch. Hyg. Bakteriol. 136, 6441 (1952). — [3]) JACOBI, W.: Z. Aerosolforsch. 7, 77 (1958). — [4]) BUCHNER, W.: Z. Aerosolforsch. 7, 8 (1958). — [5]) JUNGE, C.: J. Meteorology 12, 13 (1955).

Über die thermische Ausdehnung des Si_3N_4

In den letzten Jahren ist das Siliciumnitrid Si_3N_4 als ein neuer Rohstoff auf dem Gebiet der „feuerfesten Steine" in den Vordergrund getreten. Es existieren jedoch nur wenige Veröffentlichungen, die die physikalischen Eigenschaften des Si_3N_4 behandeln. Wir untersuchten diese Eigenschaften von Si_3N_4 und bestimmten zuerst die thermische Ausdehnung. Darüber sei im folgenden kurz berichtet.

O. GLEMSER, K. BELTZ und P. NAUMANN[1]) stellten fest, daß es zwei polymorphe Modifikationen von Si_3N_4 (α- und β-Si_3N_4) gibt und daß jede dieser beiden Modifikationen hexagonal kristallisiert. Das benutzte Probestück bei unserer Untersuchung stammte von Herrn Dr. H. SUZUKI, Techn. Hochschule Tokyo, der das Siliciumnitrid durch mehrstündiges Erhitzen von reinem Silicium bei Temperaturen von 1400° C in Stickstoff-Atmosphäre darstellte. Die röntgenographische Untersuchung des Probestücks zeigte, daß neben nichtreagiertem Si die beiden Modifikationen des Si_3N_4 nebeneinander vorliegen. Dieses war für unsere Versuche deshalb günstig, weil es dadurch ermöglicht wurde, die Änderungen der Gitterdimensionen beider Modifikationen gleichzeitig zu erfassen; das nichtreagierte Silicium diente dabei als Eichsubstanz für die exakte Ermittlung der Glanzwinkel.

Mit Hilfe eines Zählrohr-Diffraktometers und der zugehörigen Hochtemperatureinrichtung, mit der Temperaturen von 1500° C zu erreichen waren, haben wir durch stufenweises Erhitzen des Probestücks im Stickstoffstrom die Messungen im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 1420° C durchgeführt. Aus den Röntgenaufnahmen war ersichtlich, daß α- und β-Si_3N_4 keinen Umwandlungen in andere Modi-

fikationen unterliegen. Die Gitterkonstanten wurden aus den Aufnahmen berechnet. Dabei wurden unter Berücksichtigung der oben genannten Untersuchung von O. GLEMSER u. Mitarb.[1]) die Linien (210) und (102) für die α-Modifikation, die Linien (210) und (101) für das β-Si_3N_4 verwendet.

Die Ergebnisse lassen sich in den Fig. 1 und 2 zusammenfassen, die die Ausdehnungskurven der beiden Modifikationen in den Richtungen der *a*- und *c*-Achse (Fig. 1) und die prozentuale Längenänderung (Fig. 2) zeigen. Die gemessenen Werte lassen sich beim α-Si_3N_4 gut durch einen Kurvenzug wiedergeben, bei der β-Modifikation treten dagegen, besonders in Richtung der *a*-Achse, größere Abweichungen auf. Eine Erklärung, worauf diese Abweichung zurückzuführen ist, kann noch nicht gegeben werden. Aus den Kurven ist folgendes zu erkennen: 1. Die thermische Ausdehnung von α- und β-Si_3N_4 ist in beiden Richtungen sehr gering, und 2. der Ausdehnungsgradient nimmt mit der Temperatur zu. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten betragen im Temperaturbereich von 20 bis 1420° C etwa $3{,}0 \times 10^{-6}$ für α-Si_3N_4 und $3{,}5 \times 10^{-6}$ für β-Si_3N_4.

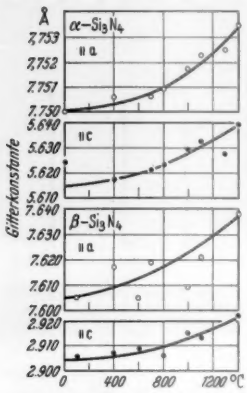


Fig. 1

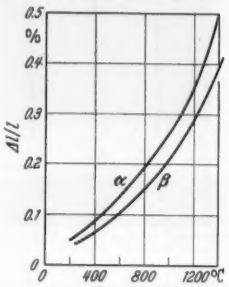


Fig. 2

Fig. 1. Kurve der thermischen Ausdehnung für die α- (obere 2 Bilder) und die β-Modifikation (untere 2 Bilder) von Si_3N_4 in Richtung der *a*- und der *c*-Achse

Fig. 2. Prozentuale Längenänderung von α-Si_3N_4 (links) und β-Si_3N_4 (rechts)

An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. T. YAMAUCHI für sein Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Mineralogisches und Geologisches Laboratorium, Technische Hochschule, Tokyo

SHINICHI IWÁI und AKIYOSHI YASUNAGA

Eingegangen am 28. April 1959

[1]) GLEMSER, O., K. BELTZ u. P. NAUMANN: Z. anorg. allg. Chem. **291**, 51 (1957).

Das Molekulargewicht des orangeroten Isopolyvanadats

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur spektrophotometrischen Bestimmung von Metallen haben wir uns auch mit der Frage beschäftigt, in welcher Form das Vanadin in Lösung vorliegt und welche Verbindung beispielsweise bei der Extraktion flüssig-flüssig in die organische Phase geht. Von besonderem Interesse war das orangerote Isopolyvanadat, das, wie übereinstimmend in neueren Arbeiten[1]) gefunden wird, als Dekavanadat anzusehen ist. Der Beweis hierfür ist allerdings nur auf indirektem Wege durch entsprechende Interpretation der Ergebnisse von potentiometrischen und Leitfähigkeitstitrationen erfolgt. Direkte Bestimmungen des Molekulargewichts durch Messung des Diffusionskoeffizienten[2]) und des Dampfdrucks der Lösung[3]) erbrachten keine befriedigenden Werte; Bestimmungen mittels der Salzkryoskopie[4]) sind nicht immer zuverlässig.

Wir haben deshalb Molekulargewichtsbestimmungen von Kaliumisopolyvanadat ($3\,K_2O$: $5\,V_2O_5$) in der Ultrazentrifuge durchgeführt. Hierzu wurde eine Methode zur Gleichgewichtssedimentation ausgearbeitet, die durch graphische Differentiation der Schlierendiagramme nach PHILPOT und SVENSSON[5]) mit Hilfe der Svedberg-Gleichung[5]) die Berechnung von Molekulargewichten ermöglicht. Zur Erprobung wurde Phosphormolybdänsäure als Testsubstanz mit gutem Erfolg verwendet. Für Kaliumisopolyvanadat wurden die Molekulargewichte 1225, 1205 und 1230 (Mittelwert 1220) gefunden, die mit dem Molekulargewicht von 1192 für Kaliumdekavanadat $K_6V_{10}O_{28}$ befriedigend übereinstimmen.

Die ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit sowie von spektrophotometrischen und salzkryoskopischen Untersuchungen an Isopolyvanadaten erscheint demnächst an anderer Stelle.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

O. GLEMSER und E. PREISLER

Eingegangen am 14. Juli 1959

[1]) ROSOTTI, F. J. C., u. H. ROSOTTI: J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 201 (1956); Acta chem scand. **10**, 957 (1956). — PARISSAKIS, G., u. G. SCHWARZENBACH: Helv. chim. Acta **41**, 2043 (1958). — CHAUVEAU, F.: C. R. Acad. Sci. [Paris] **247**, 1120 (1958). — NEWMAN, L., u. K. P. QUINLAN: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 547 (1959). — [2]) JANDER, G., u. K. F. JAHR: Z. anorg. allg. Chem. **211**, 49 (1933) u. spätere Arb. — [3]) ROBINSON, R. A., u. D. A. SINCLAIR: J. Chem. Soc. [London] **1934**, 642. — [4]) SOUCHAY, P., u. G. CARPENI: Bull. Soc. chim. France **13**, 160 (1946). — SCHWARZENBACH, G., u. G. PARISSAKIS: Helv. chim. Acta **41**, 2434 (1958). — PREISLER, E.: Diss. Göttingen 1958. — [5]) SVENSSON, H.: Kolloid-Z. **87**, 181 (1939). — SVEDBERG, T., u. K. O. PEDERSEN: Die Ultrazentrifuge. Dresden u. Leipzig 1940.

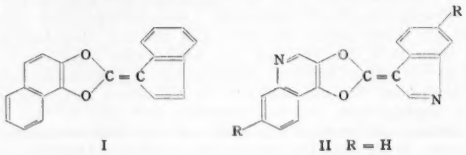
Thermische Zersetzung von o-Chinondiaziden*)

Bei der thermischen Zersetzung des neuerdings leicht zugänglichen Phenanthrenchinon-9,10-diazids[1]) und Chrysenchinon-5,6-diazids[2]) an überhitzten Metalloberflächen, ebenso wie in inerten Lösungsmitteln, erhielten wir gut kristallisierte Substanzen, deren Analysen auf Dimere der N_2-freien Rumpfmolekeln deuten. Auffallend an diesen Verbindungen ist neben der Schwerlöslichkeit in allen üblichen Solventien ihre außerordentliche thermische Stabilität (Schmelzpunkte oberhalb 400° C). Es gelang, diese Zersetzungsreaktion auch auf Chinondiazide der heterozyklischen Reihe zu übertragen und die entsprechenden Verbindungen zu erhalten (II und III).

Tabelle

9-Fluorenyliden-phenanthro-[9,10]-1,3-dioxol	Fp. 421° C (Zers.)	Feine, farblose Nadeln (aus Nitrobenzol)
9-(1,2-Benzofluorenyliden)-chryso [5,6]-1,3-dioxol	Fp. 427° C (Zers.)	Schimmernde, gelbe Blätter (aus Nitrobenzol)
3-Indolyliden-chinolino[3,4]-1,3-dioxol	Fp. 416° C (Zers.)	Kleine, farblose, flache Prismen (aus DMF)
3-(6-Methylindolyliden)-7-methylchinolino[3,4]-1,3-dioxol	über 420° C allmähliche Zersetzung	Feine, farblose Nadelbüschel (aus DMF)

Bevor die Struktur der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen eingehender untersucht werden konnte, gelangte zu unserer Kenntnis eine Arbeit von YATES und ROBB[3]), in der diese beweisen, daß dem von BAMBERGER[4]) bei der Zersetzung von Naphthochinon-1,2-diazid erhaltenen Produkt, das von diesem als „Bis-Naphthalenoxyd" und später von HORNER, SPIETSCHKA und GROSS[5]) als dimeres Keten formuliert wurde, in Wirklichkeit die Struktur eines Indenyliden-naphtho-[1,2]-1,3-dioxols zukommt (I). Die IR-Spektren der von uns erhaltenen Verbindungen zeigen große Ähnlichkeit mit den von YATES und ROBB gemessenen Werten von I.



I II R = H
III R = CH_3

Die Anwendbarkeit der Reaktion auf verschiedene Verbindungsklassen sowie die Eigenschaften der Reaktionsprodukte werden zur Zeit untersucht.

Institut für Organische Chemie der Universität, Frankfurt a. Main

W. RIED und R. DIETRICH

Eingegangen am 16. Juni 1959

*) Teil der Diplomarbeit R. DIETRICH, Frankfurt a. M. 1959.

[1]) CAVA, M. P., R. L. LITLE u. D. R. NAPIER: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2257 (1958). — [2]) SÜS, O., H. STEPPAN u. R. DIETRICH: Liebigs Ann. Chem. **617**, 20 (1958). — [3]) YATES, P., u. E. W. ROBB: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5760 (1957). — [4]) BAMBERGER, E., M. BAUM u. L. SCHLEIN: J. prakt. Chem. **105**, 266 (1922). — [5]) HORNER, L., E. SPIETSCHKA u. A. GROSS: Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 (1951).

Identification of 2-Keto-L-gulonolactone as an Intermediate in the Biosynthesis of L-ascorbic Acid

It has been shown previously[1a),1c)] that the conversion of L-gulonolactone to L-ascorbic acid follows a quite different and independent pathway from that of L-gulonolactone to L-xylulose in animal tissues. It was considered that the former takes place *via* the formation of 2-keto-L-gulonolactone and is catalyzed by an enzyme present in microsomes alone whereas the latter takes place *via* 3-keto-L-gulonate and is catalyzed by an enzyme system present entirely in the soluble supernatant. This communication reports the identification of 2-keto-L-gulonolactone as an intermediate in the microsomal conversion of L-gulonolactone to L-ascorbic acid.

It has been observed in this laboratory[2)] that L-gulonolactone and not L-gulonate is converted to L-ascorbic acid by the microsomal enzyme, showing that the lactone structure is essential for this conversion. Sodium-L-gulonate, as such, is not at all oxidised by this system. Also, 2-keto-L-gulonate is not lactonized by this enzyme and hence no L-ascorbic acids is formed from it. On the other hand, 2-keto-L-gulonolactone is known to be non-enzymatically and spontaneously converted to L-ascorbic acid. It was considered, therefore, that if 2-keto-L-gulonolactone is the immediate precursor of ascorbic acid, it could be made to accumulate in the system if it his hydrolyzed to the free acid. This expectation has been realized and the accumulated 2-keto-L-gulonate identified by condensation with o-phenylene diamine[3)] according to the following procedure.

A fairly concentrated soluble enzyme preparation (2 ml, equivalent to 15 mg protein) obtained from goat liver microsomes[1b)] was incubated for 30 min in air with L-gulonolactone (10 mg) in the presence of 0·02 *M* phosphate buffer, pH 7·8, and 0·004 *M* KCN, total volume being 2·5 ml. Potassium cyanide was added to prevent the oxidation of the synthesized ascorbic acid to the corresponding dehydro-form because the latter has also been found to give a condensation reaction with *o*-phenylene diamine which might interfere with the identification of the keto-gulonate. It may be mentioned that the ene-diol form of L-ascorbic acid does not give such condensation reaction under similar conditions. After incubation, the mixture was deproteinized with 0·25 ml of 30% metaphosphoric acid and centrifuged. To 1 ml of the centrifugate was added 0·1 ml of 1·5% *o*-phenylene diamine in 0·25 *M* HCl, and the mixture placed on a boiling water bath for 20 min. The reaction product was identified as the quinoxyline derivative of 2-keto-L-gulonate by its typical blue fluorescence in the ultraviolet region as well as by paper chromatographic analysis using *n*-butanol: formic acid (1:1) as the irrigating solvent; a single spot corresponding to the quinoxaline derivative of an authentic sample of 2-keto-L-gulonate, R_f 0·94, was obtained. The identity of the reaction product was further confirmed by the measurement of absorption spectra over a region of 325 to 360 mμ when an absorption maximum at 335 mμ, characteristic of the quinoxaline derivative of an authentic sample of 2-keto-L-gulonate, was obtained. The condensation product of dehydro ascorbic acid with *o*-phenylene diamine shows no absorption in this region and gives a yellowish fluorescence instead of a blue fluorescence. On the basis of the experimental evidence stated above, it may be concluded that 2-keto-L-gulonolactone is the actual intermediate in the conversion of L-gulonolactone to L-ascorbic acid.

Our thanks are due to the Indian Council of Medical Research for financing this work.

Department of Applied Chemistry, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India

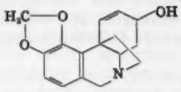
I. B. Chatterjee, G. C. Chatterjee, N. C. Ghosh, J. J. Ghosh and B. C. Guha

Eingegangen am 11. Mai 1959

[1)] Chatterjee, I. B., G. C. Chatterjee, N. C. Ghosch, J. J. Ghosh and B. C. Guha: Science and Culture **24**, a) 340, b) 534 (1959); c) Biochemic. J. (communicated). — [2)] Chatterjee, I. B., N. C. Ghosh, J. J. Ghosh and B. C. Guha: Science and Culture **23**, 382 (1958). — [3)] Lanning, W. C., and S. S. Cohen: J. Biol. Chem. **189**, 109 (1951).

Powellamin, ein neues Amaryllidaceen-Alkaloid

Bei erneuter Aufarbeitung der Zwiebeln von *Crinum powellii* Hort. (*C. moorei* Hook. f. × *C. longifolium* Thunb.) isolierten wir neben Lycorin, Crinidin, Crinin, Powellin, Methylpseudolycorin und Petomin eine bisher nicht beschriebene tertiäre Base $C_{18}H_{17}O_3N$ (gef. C 70,59, H 6,21, N 5,18, OCH_3 0, *N*-CH_3 0; ber. C 70,83, H 6,32, N 5,16), Schmp. 198 bis 200°, $[\alpha]_D^{18}$: −49° (*c* = 0,25, $CHCl_3$), mit einer Methylendioxy- und einer alkoholischen Hydroxy-Gruppe (Pikrat: Schmp. 186°; Perchlorat: Schmp. 258°; Jodmethylat: Schmp. 224 bis 226°), die praktisch das gleiche IR-Spektrum wie Crinidin zeigt, im Gegensatz zu diesem aber mit konz. Schwefelsäure violette Farbreaktion gibt und beim Abbau mit Kaliumpermanganat 3.4-Methylendioxy-phthalsäure liefert. Auf Grund der bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen und biogenetischer Überlegungen schreiben wir dem neuen Alkaloid, das als Powellamin bezeichnet werden soll, die nachstehende Struktur zu:



Nachschrift (eingeg. 4. Juli 1959): Aus den Restbasen wurden noch Narcissidin, Crinamin und ein weiteres, bisher nicht bekanntes Alkaloid $C_{18}H_{17}O_3N$ (gef. C 70,54, H 6,48, N 5,03, OCH_3 0, N-CH_3 0) mit einer Methylendioxy-Gruppe, Schmp. 207 bis 209°, $[\alpha]_D^{20}$: +100° (*c* = 0,2, $CHCl_3$), abgetrennt, dem wir den Namen Powellidin geben (Pikrat: Schmp. 198°; Perchlorat: Schmp. 177°).

Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Hans-G. Boit und Werner Döpke

Eingegangen am 16. Juni 1959

Nachweis freier Radikale in röntgenbestrahlten Samen von Vicia faba mittels Elektronspin-Resonanz-Absorption

Zimmer et al. haben in größerem Zusammenhang über den Nachweis freier Radikale in röntgenbestrahlten Gerstenembryonen mittels Elektronspin-Resonanz-Absorption berichtet und auf die Bedeutung hingewiesen, die derartige Untersuchungen für die Strahlenbiologie besitzen[1)]. Wir haben die Elektronspin-Resonanz-Absorption röntgenbestrahlter Samen von *Vicia faba* geprüft. Dabei wurden außer der herauspräparierten Radicula mit Plumula („Embryo") auch Stücke der Cotyledonen und der Samenschale benutzt. Das Material wurde vorpräpariert und bis zur Gewichtskonstanz (4 Tage) über $CaCl_2$ gelagert. Der Wassergehalt betrug danach: Embryonen 4,6%, Cotyledonen 4,6%, Schalen 4,3%.

Bestrahlt wurde im Mikro-Exsikkator mit 10000 r einer 250 kV-Röntgenstrahlung (15 mA, Filter 0,5 mm Cu + 1 mm Al, Dosisleistung 500 r/min). Im Anschluß an die Bestrahlung wurden die Proben in Quarzröhren umgefüllt und in flüssigem Sauerstoff gekühlt ($T = 90°$ K). Die Messungen erfolgten in einem mit Wellen von etwa 10 kMc/s arbeitenden Elektronspin-Resonanz-Spektrometer [vgl. [2)], insbes. S. 52/53] bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs. Aus den Registrierkurven ließ sich nach Vergleich mit Standardproben auf den Absolutgehalt an freien Radikalen schließen.

Wir finden keine nachweisbaren Konzentrationen von Radikalen in unbestrahlten Embryonen und Cotyledonen (untere Nachweisgrenze etwa 10^{15} R/g), jedoch etwa $8 \cdot 10^{15}$ Radikale pro g Trockensubstanz unbestrahlter Schalen. Die Möglichkeit, daß diese durch den Gefrierprozeß erzeugt wurden [[2)], S. 241] konnte ausgeschlossen werden. Da in Material von hohem Wassergehalt (etwa 12%) keine Absorptionen auftreten, dürften die im getrockneten Material nachgewiesenen Radikale während des Trocknungsvorganges entstanden sein. Hier scheint eine der Ursachen für die geringere Keimungsrate von trocken gelagertem Saatgut[3)], die geringere Wachstumsgeschwindigkeit daraus gezogener Pflanzen[3)] und die höhere Rate spontaner Chromosomenaberrationen in deren Wurzelspitzen[4)] zu liegen.

Nach Bestrahlung erhalten wir in Embryonen und Cotyledonen etwa $7 \cdot 10^{15}$, in den Schalen etwa $2 \cdot 10^{16}$ Radikale pro g Trockensubstanz. Dies sind etwa 83 bzw. 45 eV der gegebenen Strahlung pro induziertes Radikal. Letztere Werte stimmen in der Größenordnung mit Angaben von Zimmer et al. für die Aminosäure Glycin überein[1)]. In Material von höherem Wassergehalt (~12%) war der Effekt nur gering[5)].

BOAG und MÜLLER haben Entsprechendes an bestrahlter DNS festgestellt[6]).

Wichtig erscheint uns 1., daß bei dem hier benutzten Material strahleninduzierte Radikale bereits bei einer Dosis von 10000 r nachweisbar sind, während ZIMMER et al.[1]) weit höhere Dosen (50 bis 200 kr) anwenden mußten, um meßbare Absorptionen zu erhalten; 2., daß bereits die unbestrahlten Gewebeteile von Samen größere Konzentrationen von Radikalen enthalten können. Sie brauchen nicht im Embryo lokalisiert zu sein; 3., daß die einzelnen Gewebeteile auf die Bestrahlung unterschiedlich reagieren und die Konzentration strahleninduzierter Radikale in herkömmlicher Weise als weniger wichtig geltenden Teilen (Schalen) größer sein kann als im Embryo. Ergänzungen zu den Untersuchungen von ZIMMER et al.[1]) und zu neueren Untersuchungen von EHRENBERG und EHRENBERG[7]), [8]) an ganzen Samen von *Agrostis stolonifera* sind danach wünschenswert.

Die Bestrahlungen zu vorstehenden Versuchen wurden im Royal South Hants and Southampton Hospital von Dr. J. R. CLARKSON durchgeführt. Wir möchten ihm an dieser Stelle für seine große Hilfsbereitschaft besonderen Dank sagen.

Wir danken ferner Dr. G. R. LANE vom Botany Department und Dr. D. J. E. INGRAM vom Department of Electronics für Diskussion und wichtige Anregungen. W. KLINGMÜLLER ist dem British Department of Scientific and Industrial Research und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Forschungsstipendium zu Dank verbunden. M. SAXENA dankt für eine Research-Fellowship aus Mitteln des Colombo-plans.

Botany Department and Department of Electronics, University of Southampton, England

WALTER KLINGMÜLLER und MAHESH C. SAXENA

Eingegangen am 10. Juni 1959

[1]) ZIMMER, K. G., L. EHRENBERG u. A. EHRENBERG: Strahlentherapie **103**, 3 (1957). — [2]) INGRAM, D. J. E.: Free Radicals as studied by electron spin resonance. London: Butterworth 1958. — [3]) KLINGMÜLLER, W.: Z. Naturforsch. **14b**, 268 (1959). — [4]) SWANSON, C. P.: Cytology and Cytogenetics, S. 352. London 1958. — [5]) KLINGMÜLLER, W., G. R. LANE, M. SAXENA u. D. J. E. INGRAM: Nature [London] (im Druck). — [6]) BOAG, J. W., u. A. MÜLLER: Nature [London] **183**, 831 (1959). — [7]) EHRENBERG, A., u. L. EHRENBERG: Ark. Fysik **14**, 133 (1958). — [8]) ZIMMER, K. G.: Radiation Res. Suppl. **1**, 519 (1959).

Ungerinnbarkeit des Blutes als Folge der Plasminogenaktivierung

Die Reaktionskinetik der Überführung des fibrinolytischen Fermentes (Plasmin) aus seiner Vorstufe, dem Plasminogen, ist noch nicht eindeutig geklärt. Dies gilt vor allem für dessen Umwandlung bei Zusatz von Streptokinase. Zur Untersuchung dieser Vorgänge werden neben der Fibrin-Plattenmethode sog. Zeitmethoden verwandt, d.h., das im Plasma oder in den Euglobulinen enthaltene Plasminogen wird mit Streptokinase aktiviert, einem Standardgerinnsel aus Thrombin und Fibrinogen zugesetzt und die Lysezeit gemessen. Bei der Modifikation dieser Methode im Sinne einer II-Phasenmethode fiel uns auf, daß das Standardgerinnsel unter bestimmten Versuchsbedingungen nicht mehr zustande kam, und zwar konnte dies beobachtet werden, als zur Vereinfachung der Pipettierungsvorgänge das Fibrinogen nicht erst zusammen mit Thrombin den in bestimmten Zeitabschnitten aus dem Aktivierungsgemisch entnommenen Proben hinzugefügt wurde, sondern schon im Aktivierungsansatz enthalten war. Der Versuchsansatz Plasma (oder Euglobuline), Fibrinogen und Streptokinase gerann nach einer Aktivierung von 10 bis 20 min selbst mit hochkonzentriertem Thrombin nicht mehr. Ein Incubationsgemisch von Plasma oder Euglobulinen und Streptokinase verursachte dagegen diesen Effekt nicht. Das Aktivierungsgemisch muß also neben dem im Plasma oder in den Euglobulinen enthaltenen Fibrinogen noch zusätzliches isoliertes (Reagenz)-Fibrinogen enthalten.

Die Hemmung der Gerinnung konnte mit verschiedenen Fibrinogenpräparaten [Rinderfibrinogen Behring, Cohnsche Fraktion aus Rinderblut (Armour) und Humanfibrinogen (Behring)] übereinstimmend festgestellt werden. Die Lysezeiten nehmen bis zu dem Zeitpunkt der Ungerinnbarkeit stark ab, die Thrombinzeiten zu (Fig. 1). Die Gerinnung kann nach erneutem Zusatz von Fibrinogen wieder hergestellt werden. Die Gerinnungszeiten weichen im Verlauf der Aktivierung unter diesen Bedingungen nicht wesentlich voneinander ab.

Bei Fibrinogenkonzentration von 300 mg-% war zum Zeitpunkt der Ungerinnbarkeit kein Fibrinogen im Ansatz mehr nachweisbar, so daß mit einer Fibrinogenlyse gerechnet werden muß. Bei höheren Konzentrationen von 600 und 1200 mg-% konnte dagegen auch im nicht mehr gerinnbaren Ansatz noch genügend Fibrinogen nachgewiesen werden (Schultze-Methode, Elektrophorese, fermentchemische Abbaureaktion). Es ist daher anzunehmen, daß die Ungerinnbarkeit bei höheren Fibrinogenkonzentrationen durch einen bei der

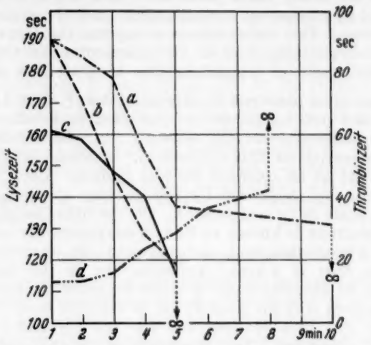


Fig. 1. Abnahme der Lysezeit bei verschiedenen Fibrinogenpräparaten im Ansatz und Zunahme der Thrombinzeit bis zur Ungerinnbarkeit. *a* Fibrinogen „Armour". *b* Human-Fibrinogen. *c* Rinder-Fibrinogen. *d* Thrombinzeit

Plasminogenaktivierung entstehenden Hemmkomplex verursacht wird, der wiederum die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin blockiert. Inwieweit dabei das eigentliche Fibrinogen selbst oder an dieses absorbierte Komponenten an der Bildung des Hemmkomplexes beteiligt sind, läßt sich ebensowenig entscheiden wie die Frage, ob es sich um einen Fibrinogen-Streptokinase-, einen Fibrinogen-Plasmin- oder um einen Streptokinase-Plasmin-Inhibitorenkomplex handelt.

Universitäts-Frauenklinik, Tübingen (Direktor: Prof. Dr. H. Roemer)

F. K. BELLER und P. GLAS

Eingegangen am 20. Mai 1959

Leucine Aminopeptidase Activity in Mesenterial Mast Cells of the Carp

The mast cells contain the enzyme leucine aminopeptidase. Using the histochemical method of BURSTONE and FOLK[1]), BRAUN-FALCO and coworkers[2a]), [3]) demonstrated a strong positive cytoplasmic leucine aminopeptidase reaction in mast cell infiltrates of the cutis of patients with urticaria pigmentosa and a weak positive reaction in the mesenterial mast cells of the rat, whereas other connective tissue cells were free of histochemically identifiable leucine aminopeptidase.

Following the method of FAWCETT[4]) for the release of histamine from mast cells BRAUN-FALCO and SALFELD[2b]) determined by a modified method of GREEN and coworkers[2a]) [3]) the activity of leucine aminopeptidase in the mast cells of the rat mesentery after an incubation in aqua bidestillata or TYRODES solution.

Table. *Leucine aminopeptidase in* 1.0 ml *fluid after incubation of* 1.0 gm *mesentery in* 3.0 ml *fluid. Incubation took place at* 18° C *and lasted* 30 min. *The leucine aminopeptidase activity was determined in* μgm *of the liberated β-naphthylamine from 1-leucyl-β-naphthylamine*

Male carps						Female carps					
Nr	I*)	II	Nr	I	II	Nr	I	II	Nr	I	II
1	417	205	6	400	223	11	414	230	16	426	239
2	394	240	7	392	228	12	398	223	17	388	234
3	386	213	8	412	216	13	403	214	18	391	219
4	410	235	9	381	209	14	381	206	19	409	227
5	409	220	10	426	238	15	394	228	20	415	221
				402.7	222.7					402.9	224.1

*) Incubation fluids: *I* aqua bidestillata; *II* TYRODE's solution.

In continuation of these investigations we studied also according to the method of FAWCETT the leucine aminopeptidase activity in the mesenterial mast cells of the carp (*Cyprinus carpio* L.). For this purpose 20 fishes (10 males and 10 females) were killed by decapitation, after which the coelomic cavity was opened and the mesentery was excised

and separated from the intestine. After an incubation in 3.0 ml aqua bidestillata or TYRODE's solution for 30 min at 18° C in 1 ml of the filtrate the leucine aminopeptidase activity was determined according to the modified method of GREEN and coworkers.

The leucine aminopeptidase activity was determined in µgm of the liberated β-naphthylamine from 1-leucyl-β-naphthylamide. The results are given in the Table. Just as in the rat[2b]) after treatment in aqua bidestillata, the mesenterial mast cells of the carp showed osmotic rupture and degranulation. By treatment in TYRODE's solution no greater morphological alterations of the mesenterial mast cells could be identified in the histological controls.

Histological Laboratory, Free University, Amsterdam

A. STOLK

Eingegangen am 4. Juni 1959

[1]) BURSTONE, M. S., and J. E. FOLK: J. Histochem. Cytochem. **4**, 217 (1956). — [2]) BRAUN-FALCO, O., and K. SALFELD: a) Arch. exp. Dermat. **204**, 407 (1957); b) Nature [London] **183**, 51 (1959). — [3]) BRAUN-FALCO, O., K. SALFELD and F. BRAUN-FALCO: Klin. Wschr. (in the Press). — [4]) FAWCETT, D. W.: J. Exp. Med. **100**, 217 (1954).

Die stereochemische Spezifität der Esterase der Leber von Mensch, Schimpanse, Orang-Utan und Silbergibbon

(Zur entwicklungsgeschichtlichen Stellung der Hylobatidae, Pongidae und Hominidae)

Beim heutigen Stand unserer Untersuchungen über die *stereochemische Spezifität der Esterase der Leber*[1]) müssen wir annehmen, daß in ihr ein Charakteristikum vorliegt, das für die *systematische Ordnung des Tierreiches* und für *damit zusammenhängende Fragen*[2]) von entscheidender Bedeutung sein kann.

Im Falle des Menschen sowie verschiedener Tiere hat es sich bisher gezeigt, daß die stereochemische Spezifität der Leberesterase bei *Individuen* ein und derselben Art gleich, d.h. in engeren Grenzen übereinstimmend ist (rac. Mandelsäureäthylester als Substrat). Innerhalb der *Arten* von Gattungen scheint — wie aus Ergebnissen der Untersuchungen in der Ordnung der Simiae (Affen)[2]) zu schließen ist — ebenfalls weitgehend gleiche stereochemische Spezifität der Leberesterase zu bestehen. Für die *Gattungen* einer Familie trifft dies jedoch nicht mehr zu. Bei den Simiae weisen die Gattungen eine für jede Gattung charakteristische stereochemische Spezifität auf; erst die Gattungen unterscheiden sich also auf Grund dieses Merkmals.

Ungeachtet des Anfangsstadiums unserer der Verwandtschaftsforschung dienenden Untersuchungen wird ein neues Ergebnis allgemeineres Interesse auf sich ziehen: Beim *Vergleich der stereochemischen Spezifität der Esterase der Leber von Mensch, Schimpanse, Orang-Utan und Silbergibbon*, also von Arten mehrerer Gattungen, die den drei Familien der Superfamilia: *Hominoidea* angehören[3]), wird offenbar, daß die oben erwähnten Befunde auch hier Gültigkeit haben, wobei allerdings eine gewisse Angleichung der stereochemischen Spezifität erkennbar ist, die ihren Grund wohl in der Tatsache findet, daß es sich hier um die höchstentwickelten Lebewesen des Tierreiches handelt. So ist der Unterschied der stereochemischen Spezifität im Falle von *Mensch* und *Schimpanse* so klein, daß die Annahme weitgehender Ähnlichkeit beider Leberesterasen in Wirkung und Struktur nahegelegt wird. Mit besonderem Interesse muß der Prüfung der Spezifitätsverhältnisse beim *Gorilla* entgegengesehen werden, da einerseits die Gattung Gorilla der Gattung Homo im System unmittelbar vorangestellt ist, andererseits aber angenommen wird, daß der Gorilla eine vom Menschen divergierende stammesgeschichtliche Entwicklung genommen hat.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München

EUGEN BAMANN und HERBERT GEBLER

Eingegangen am 13. Juni 1959

[1]) Siehe die Untersuchungsreihen: „Über asymmetrische Ester-Hydrolyse durch tierische Enzyme" [XII. Mitt. Biochem. Z. **288**, 315 (1936)], „Über asymmetrische Ester-Hydrolyse durch pflanzliche Enzyme" [II. Mitt. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (im Druck)]; ferner E. BAMANN u. R. AMMON, Die stereochemische Spezifität der esterspaltenden Enzyme, in E. BAMANN u. K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, S. 1704, Leipzig 1941; New York 1945. — [2]) BAMANN, E., H. GEBLER u. E. ULLMANN: Noch unveröff. — GEBLER, H.: Diss. Univ. München 1958/59. — [3]) FIEDLER, W. in: HOFER, H., A.H. SCHULTZ u. D. STARCK, Primatologia. Handbuch der Primatenkunde I. Basel u. New York 1956.

Beitrag zur Erforschung der antiandrogenen Funktion der Pinealdrüse

In der Hormonologie der Pinealdrüse bestehen Versuche, welche auf die antigonadotrope Funktion dieser Drüse hinweisen. Diese erfolgt auf dem Wege der Hypophyse durch Inhibition der Sekretion des LH (Luteinisierungs-Hormon) und LTH (Luteotropes Hormon)[5]), [8]), [9]). Wir möchten hier die Resultate unserer Versuche in bezug auf die Erforschung der funktionellen Verbundenheit der Epiphyse mit den männlichen Gonaden anführen, mit besonderem Hinweis auf die sekundären Geschlechtsmerkmale.

Methode. Eine Gruppe von weißen männlichen Ratten von 180—200 g erhielt täglich subkutan je 0,5 cm³ Glanepine*) im Verlaufe von 7 Tagen (10 Versuchs- und 5 Kontrollratten), um die Wirkung des Epiphysenextraktes auf Hoden, Nebenhoden und die Reticularzone der Nebenniere zu prüfen. Eine Gruppe von Kampfhähnen der Bantamrasse erhielt subkutan je eine Injektion von 0,7 cm³ Glanepine (6 Versuchs- und 6 Kontrolltiere), um die Wirkung des Extraktes auf ihre Kampflust und den Trieb zum Krähen zu prüfen. Von männlichen kampflustigen Fischen (Betta splendens) (6 Versuchs- und 6 Kontrollfische) wurde jeder Fisch für sich in je ein Gefäß mit Quellwasser getan, welchem Glanepine in der Verdünnung 1:250 zugesetzt wurde. In die Glasgefäße stellten wir seitlich Spiegel, damit die Fische durch ihr Spiegelbild gereizt werden. Nach 2stündigem Aufenthalt im Dunkeln in der angegebenen Lösung wurde ihre Kampflust durch Schätzung der Erweiterung der Bronchialmembrane sowie der Frequenz der Stöße der Brustflossen in der Zeit der ersten 120 sec nach Einschalten des Lichtes ermittelt.

Resultate. Die histologische Untersuchung der Hoden zeigte eine Verdünnung und Verkleinerung der Zellen und Kerne der zwischenräumlichen Drüse, analog den Ergebnissen anderer Autoren[1]), [2]), [7]), sodann eine Verminderung der Höhe des Epithels und der Größe der Kerne im Nebenhoden sowie involutive Veränderungen in der Reticularzone der Nebennierenrinde. Die Kampflust der Hähne war bereits 2 Std nach Zufuhr von Glanepine gehemmt, und diese Hemmung dauerte 7 Tage bei gleichzeitiger Verminderung des Triebes zum Krähen. Die Hähne zeigten keine Agressivität, flüchteten vor den Kontrolltieren. Die Kampflust der Fische war bereits nach 2stündiger Einwirkung von Glanepine gänzlich geschwunden. Die statistischen Werte für die Kontrollfische sind nach FISCHER: ($32{,}50 \pm 7{,}18$) sec. Die Versuchsfische zeigten überhaupt keine Reaktion im Verlaufe der ersten 120 sec. Nachträgliche Untersuchungen im Laufe des Versuchstages und der nächsten Tage zeigten eine gänzliche Hemmung der Kampflust auf die Dauer von 7 Tagen, wo die Versuche abgeschlossen wurden.

Diskussion. Die nachgewiesenen Strukturveränderungen in den Hoden weisen auf eine Depression der interstitiellen Drüse hin, wofür die Reaktion des Epithels der Nebenhoden spricht. Dies beweist indirekt die Hemmung der Sekretion von ICSH (stimulierendes Hormon für Zellen der Zwischenraumdrüse). Die involutiven Veränderungen in der Reticularzone der Nebenniere wiesen ebenfalls auf eine verminderte androgene Funktion der Nebennieren der Versuchsratten. Auf Grund dieser Ergebnisse histo-physiologischen Charakters kann auf eine allgemeine androgene Insuffizienz unter Einwirkung des verwendeten Pinealextraktes gefolgert werden. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Versuche an Hähnen und Fischen gestützt. Die Kampflust der Männchen und der Trieb zum Krähen bei den Hähnen verkörpern die sekundären Geschlechtsmerkmale, deren Determination in erster Linie das Inkret der interstitiellen Drüsen bestimmt mit Beteiligung des Hormons der Reticularzone der Nebenniere. Die Hemmung der Kampflust und des Triebes zum Krähen bei den Hähnen und der Kampflust der Fische bestätigt den Effekt des Pinealextraktes und beweist die antigonadotrope Funktion der Pinealdrüse. Die erhaltenen Resultate stimmen mit der klinischen Feststellung einer Verminderung der Ausscheidung von 17-Ketosteroiden beim Menschen unter Einwirkung eines wäßrigen Extraktes der Epiphyse überein.

Der eine von uns wies[3]) darauf hin, daß die Epiphyse einen biologischen Antagonisten des Hypothalamus-Hypophysen-Komplexes darstellt sowie daß der Pinealextrakt die histophysiologische Depression der einzelnen Hypophysen-Regulationszentren im Hypothalamus determiniert. Nach unseren

*) Glanepine S.A. Solco, Basel (Extr. gland. pinealis). Wir danken verbindlichst für das überlassene Material.

Ergebnissen sowie nach denen anderer Autoren[6]) wirkt sich der Effekt der Pinealdrüse gegenüber der gonadotropen Funktion der Adenohypophyse und der androgenen Funktion der Hoden und Nebennieren über das Relais des Hypothalamus aus.

Institut für Histologie und Embryologie und Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Medizinischen Fakultät in Sarajevo, Jugoslawien

R. MILIN, P. STERN, M. CIGLAR und S. HUKOVIĆ

Eingegangen am 1. Juni 1959

[1]) CALVET, J.: L'épiphyse. Paris: J. A. Baillière 1934. — [2]) MILCOU, S.: Rapports du congr. national de médecine. Bucarest: Academia RPR 1957. — [3]) MILIN, R.: Hypothalamus-Hypophysis rendszer és Neurosekretio Symposium, Tihany Hongrie, 3. —9. 8. 58 (sous presse). — [4]) MORGANO, G., G. ALCOZER u. G. GIORDANO: Arch. Maragliano 12, 231 (1956). — [5]) MOSZKOWSKA, A.: C. R. Soc. Biol. [Paris] 147, 1983 (1953). — [6]) PENDE, N., C. BARBAROSSA u. V. PENDE: Societa Italiana di Endocrinologia, VI. congr. Nationale, Bari, 10. — 11. 11. 56. — [7]) PFLUGFELDER, O.: Roux' Arch. 150, 65 (1957). — [8]) SIMONNET, H., u. L. THIÉBLOT: Acta endocrinol. 7, 306 (1951). — [9]) THIÉBLOT, L., u. H. LE BARS: La glande pinéale ou épiphyse. Paris: Maloine 1955.

The Effect of Glutathione on the Antibody Formation in Irradiated Cells in Culture

The antibody formation in surviving mouse liver cells in culture has been studied by the haemagglutination method described earlier[1a]). A semiquantitative method of measuring the amount of antibody has also been described and its correlation with the amount of tissue cultured has been shown[1b]). The effect of short wave ultraviolet irradiation on the immunogenic mechanism of the tissue culture cells and the effect of SH-containing substances on such irradiation, have been studied in the present work.

Materials and Methods. Liver explants from mice, which received repeated (1%, 2%, 3%, 4%, 4%) injections of rabbits' red blood corpuscles (R. B. C.), were cultured after the method described[1a]). Previous to culture these explants were exposed to an ultraviolet irradiation (2570 Å), for a varying period from 15 minutes to 2 hrs, from a distance of 10 cm. To study the radiation combatting effect of sulphydryl containing substances, 10^{-3} M glutathione was incorporated in the tissue culture medium (0·1 cc in 0·4 cc of the medium). The irradiated cells and the glutathione treated cells were cultured and studied after the method described[1]).

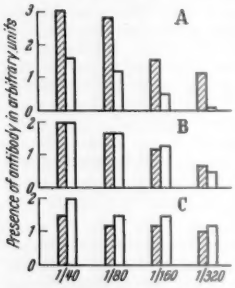


Fig. 1 A–C. Effect of ultraviolet irradiation on antibody forming cells in tissue culture and the effect of glutathione at different dilutions. ▨ Control explants, ▭ irradiated explants. A Irradiated for 2 hrs (10), B for 15 mins (6), C for 2 hrs (6) and cultured with glutathione. Abscissa: Dilution of culture fluid tested for haemagglutinins

Results. The results have been graphically presented in fig. 1. The histograms represent the amount of antibody present in the culture fluids determined after the method described[1a]). It will appear, from Fig. 1 A that irradiation for two hours, markedly depressed the amount of antibody formed in the cultures. The middle column (Fig. 1 B) indicates that with an irradiation for fifteen minutes, there was practically no effect on the amount of antibody formed. The buttom column (Fig. 1 C) histogram which represents glutathione incorporated in the culture media with two hours of irradiation, indicates that glutathione could combat efficiently the depressing effect of the radiation on antibody formation. The results are statistically significant at 1% level.

Conclusion. The chemical protection from the effects of ionising radiation has been reviewed[2]). The protection effected by the sulphur containing protective agents has been ascribed partly to the combination of these agents with the free radicals, given out by ionising radiation and partly to the removal of oxygen tension, by these agents in the tissues. It has been found that tissues subjected to reduced oxygen tension are relatively unaffected by ionising radiations. Ultraviolet irradiation does not have the tissue penetrating properties and ionising effects like x-rays. The effects of ultraviolet irradiation on the viability of living cells is well known. The depression of the antibody forming mechanism by ultra-violet irradiation in the present experiments, could have been ascribed to the damage caused by these radiation on the cells in culture. But this was not found to be so as the cell migration from the explants in irradiated cells was found to be identical to that in the cells unirradiated. Then again the protection of the irradiation effect by glutathione and other SH-containing compounds reveals that ultraviolet irradiation applied to cells, among other effects, can depress the antibody forming mechanism and that this effect can be counteracted by SH radicals.

Department of Pathology, Institute of Post Graduate Medical Education and Research, Calcutta

JYOTIRMOY CHATTERJEE

Department of Biochemistry, Maulana Azad Medical College, New Delhi

S. N. CHAUDHURI

Eingegangen am 25. Mai 1959

[1]) CHATTERJEE, J., B. R. CHATTERJEE and S. N. CHAUDHURI: Ann. Biochem. Exp. Med. 17, a) 9, b) 123 (1957). — [2]) ALEXANDER, PHIL., and LORENTZ ELDJARN: Pharm. Rev. 10, 437 (1958).

Der Sproßscheitel in der Gattung Saccharum

In einer früheren Veröffentlichung konnte mitgeteilt werden, daß der vegetative Vegetationskegel von *Saccharum officinarum* eine für eine angiosperme Pflanze recht ungewöhnliche Struktur besitzt[1]). Diese Beobachtungen betrafen zunächst Gewächshausmaterial aus Jena. Eine Nachprüfung an Material aus den Berliner Gewächshäusern brachte die gleichen Resultate. Während sonst der Scheitel bei Angiospermen von einer oder von mehreren peripheren, genetisch zusammenhängenden Zellagen (= Tunica) umschlossen wird, scheint eine solche Schichtung bei *Saccharum* zu fehlen. Diese Struktur ist — von einigen pathologischen Fällen abgesehen — unter den Blütenpflanzen nur bei Gymnospermen zu finden. Es wäre nun möglich, daß es sich bei dem Material aus deutschen Gewächshäusern, das seit Jahrzehnten rein vegetativ vermehrt wird und dessen Herkunft meist nicht mehr zu

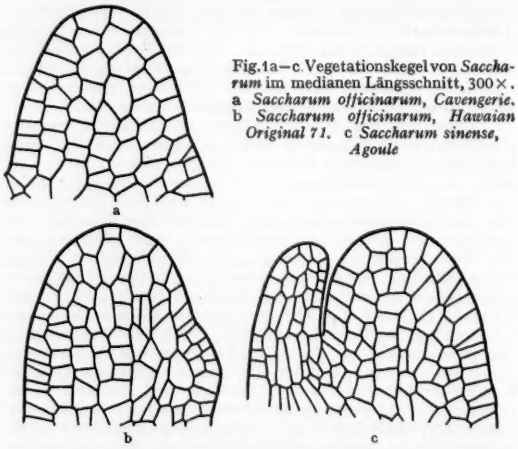


Fig. 1a–c. Vegetationskegel von *Saccharum* im medianen Längsschnitt, 300×. a *Saccharum officinarum, Cavengerie.* b *Saccharum officinarum, Hawaian Original 71.* c *Saccharum sinense, Agoule*

ermitteln ist, um den gleichen degenerierten Klon handelt. Das ungewöhnliche histologische Verhalten könnte dann vielleicht mit einer anomalen genetischen Konstitution zusammenhängen, wie es von anderen Objekten bekannt ist. Eine erneute Nachprüfung an einwandfrei definiertem Material schien daher wünschenswert zu sein; vor allem wäre es wichtig, das Verhalten der Wildarten kennen zu lernen. Durch die großzügige Versorgung mit gut bekannten Kultur- und Wildformen der Gattung *Saccharum* durch den Agricultural Research Service des U.S. Department of Agriculture bin ich jetzt in der Lage, über das Verhalten einiger dieser Pflanzen berichten zu können.

Nach den ersten vorläufigen Untersuchungen scheint diese ungewöhnliche histologische Struktur in vielen Klonen der Gattung *Saccharum* verbreitet zu sein. Das gilt zunächst für die bisher untersuchten Kulturformen *S. officinarum* und *S. sinense.* Der Vegetationskegel baut sich aus relativ wenigen, großen Zellen auf (Fig. 1a–c). Eine geordnete Lage von

gleichhohen Zellen, die sich, wie bei einer Tunica, nur antiklin teilen, ist in keinem Falle bei *S. officinarum* und *S. sinense* zu beobachten. An der Spitze des Scheitels sind nur Zellen von unterschiedlicher Höhe vorhanden, ein Zeichen dafür, daß die Zellteilungen nicht nur in antikliner, sondern auch in perikliner, z. T. auch in schräger Richtung erfolgen. Diese terminal liegenden Zellen besitzen sehr große Kerne, die nach Fixierung in einem Chromessigsäure-Formalin-Gemisch und nach Färbung mit Hämatoxylin einen hellen ungefärbten Raum vom Aussehen einer Vakuole einschließen. Es müßte sich lohnen, diese Zellen im Hinblick auf ihre Fähigkeit, DNS zu synthetisieren, zu untersuchen. Bei schmaler gebauten Vegetationskegeln hat es manchmal den Anschein, als seien nur wenige Initialen an der Spitze vorhanden, die nach Art von Scheitelzellen wechselseitig segmentieren. *Saccharum* hat eine zweizeilige Blattstellung. Schnitte durch die Blattanlagenmedianen sind leicht zu orientieren. Im Zusammenhang mit der wechselseitigen Anlegung der Blätter muß auch ein von der einen Seite zur anderen pendelnder Teilungsrhythmus vorhanden sein. In vielen Fällen hat es den Anschein, als finde eine intensivere Teilung der oberflächlichen Zellen jeweils auf der Seite statt, auf der die nächste Blattanlage zu erwarten ist. In einiger Entfernung von der äußeren Kuppe des Vegetationskegels stellt sich an seiner Oberfläche eine geordnete einschichtige Lage von Zellen ein, die sich nur antiklin teilen und dadurch das Aussehen einer normalen Tunicaschicht bekommen. Am Orte der Neubildung eines Blattes erfahren sie die bei den Gramineen häufige Aufteilung in perikliner Richtung (Fig. 1 b). Die früher mitgeteilte Vermutung, Gräser mit ungeschichtetem Vegetationskegel könnten keine Periklinal-, sondern nur Sektorialchimären bilden, scheint sich zu bestätigen. Die in dem zur Verfügung stehenden Material vorhandenen panaschierten Formen sind deutlich sektorial gegliedert; diese Musterung ist jedoch — an aufeinanderfolgenden Blättern betrachtet — nicht sehr stabil. Eine genauere Darstellung dieser Panaschüren wird folgen.

Die Verhältnisse bei den als Wildarten betrachteten *S. spontaneum* und *S. robustum* sind noch nicht ausreichend untersucht, um definitiv darüber berichten zu können. Es ist aber bereits sicher, daß einige Klone von *S. spontaneum* sowie mindestens ein Klon von *S. robustum* Vegetationskegel mit einschichtiger Tunica besitzen. Wenn sich diese Tatsache in weiterem Umfange bestätigen sollte, dann wäre damit ein Hinweis gegeben, daß im Laufe der phylogenetischen Entwicklung der Kulturformen von *Saccharum* eine Abänderung entstanden sei, die sich auch in einer histologischen Besonderheit äußert. Damit könnte auch die bei einer angiospermen Pflanze so ungewöhnliche Struktur des Sproßscheitels als anomal bezeichnet werden. Sollten jedoch auch einige Klone der Wildarten diese ungewöhnliche Struktur besitzen, dann könnten sich daraus für Phylogenie und Genetik des Zuckerrohrs interessante Fragen ergeben.

Herrn Dr. S. Price, Beltsville, Maryland danke ich für die freundliche Übermittlung des wertvollen Materials.

Pflanzenphysiologisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Charlotte Thielke

Eingegangen am 5. Juni 1959

[1]) Thielke, Ch.: Planta 39, 402 (1951).

Über die Bedeutung von Natrium- und von Kaliumionen für das Belichtungspotential der Retina des Einsiedlerkrebses

Die isolierte Sehzellenschicht aus dem Auge von *Eupagurus bernhardus* L. wurde bei 9° C in fließender Salzlösung alle 10 min mit unbuntem Glühlicht gleicher Beleuchtungsstärke (etwa 800 Lux) 1 sec belichtet[1]). Das Belichtungspotential wurde registriert und seine maximale Amplitude (H_{max}) gemessen. Neben der Salzlösung, die die wesentlichen Ionen des Krebsblutes in physiologischen Konzentrationen enthält (physiologische Salzlösung), wurden Salzlösungen verwendet, in denen die Kaliumionen-Konzentration gegenüber dieser erhöht war, und eine kaliumfreie Salzlösung. Die Konzentration der Natriumionen in der Lösung wurde entsprechend erniedrigt bzw. erhöht, um den osmotischen Druck konstant zu halten. Außerdem wurde eine Cholin-Salzlösung verwendet, in der alle Natriumionen der physiologischen Salzlösung durch Cholinionen ersetzt waren.

Die Retina befand sich stets zu Beginn des Versuchs 60 min lang in physiologischer Salzlösung. Danach wurde das Versuchsgefäß mit einer der anderen Salzlösungen durchströmt und schließlich wieder mit physiologischer Salzlösung.

Durch natriumfreie Cholin-Salzlösung werden Größe und Form des Belichtungspotentials nur wenig verändert. In 11 Versuchen befanden sich Retinae 5 Std lang in Cholin-Salzlösung. 1 Std nach dem Wechseln der Lösungen betrug der Unterschied von H_{max} gegenüber dem Ausgangswert in physiologischer Salzlösung im Mittel $-4{,}9 \pm 4{,}1\%$, nach 5 Std $+0{,}7 \pm 6{,}2\%$. 60 min nach dem anschließenden Umschalten auf physiologische Salzlösung war H_{max} allerdings im Mittel um $+31{,}9 \pm 6{,}2\%$ signifikant gestiegen ($P = 0{,}0005$).

Auf Erhöhung der Kaliumionen-Konzentration wird das Belichtungspotential innerhalb weniger Minuten reversibel kleiner. In 31 Versuchen (je 5 Versuche für jede untersuchte Kaliumionen-Konzentration) wurde die Höhe der Belichtungspotentiale bei verschiedenen Kaliumionen-Konzentrationen gemessen und auf die jeweiligen Ausgangswerte in physiologischer Salzlösung bezogen. In Fig. 1 sind die Mittelwerte und ihre mittleren Fehler eingezeichnet. Stark erhöhte Kaliumionen-Konzentration bringt das Belichtungspotential reversibel zum Verschwinden. In kaliumfreier Salzlösung war H_{max} im Mittel etwas kleiner ($89{,}9 \pm 6{,}4\%$) als in physiologischer Salzlösung, doch ist der Unterschied nicht signifikant ($P = 0{,}17$).

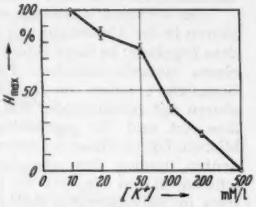


Fig. 1. Die Abhängigkeit der maximalen Amplitude (H_{max}) des Belichtungspotentials von der Kaliumionen-Konzentration der die Retina umgebenden Salzlösung

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Biologische Anstalt Helgoland, Hamburg-Großflottbek

H. Stieve

Eingegangen am 12. Mai 1959

[1]) Zur Methodik vgl. H. Stieve: Naturwiss. 46, 89 (1959).

Palaeobiogeochemische Untersuchungen an Fauna und Flora aus verschiedenen geologischen Formationen

Zu systematischen Feststellungen über die Erhaltung, die Umwandlung oder die Zersetzung der Aminosäuren aus verschiedenen faunistischen oder floristischen Resten haben wir diese auf die Art und Konzentration des Gehaltes an Aminosäuren aus verschiedenen geologischen Formationen untersucht. Einige Gruppen von Aminosäuren lassen sich vom Unterdevon bis zum Tertiär gut verfolgen, z. B. 1. Basische Aminosäuren: Lysin, Arginin und Histidin, 2. Asparaginsäure, Glutaminsäure und Asparagin, 3. Aliphatische Aminosäuren, die sehr sporadisch auftreten, wie Alanin, Glycin, Valin, Leucin und Isoleucin. Nur spurenweise lassen sich Aminosäuren mit Hydroxylgruppen feststellen, z. B. Serin, Threonin und Tyrosin, sowie schwefelhaltige Aminosäuren.

Untersuchungsergebnisse. Die Untersuchungen am unterdevonischen Hunsrückschiefer zeigten besondere Anreicherungen an basischen Aminosäuren. Geringere Mengen ließen sich von Asparaginsäure + Glycin, Glutaminsäure, Alanin und Prolin nachweisen. Die Reihenfolge dieser Aminosäuren hat mengenmäßig eine abnehmende Tendenz. Spurenweise treten folgende Aminosäuren auf: Tryptophan, Valin, Leucin.

Rheinische Braunkohle und gut erhaltene Früchte aus dem Tertiär von Zülpich zeigten eine deutliche mengenmäßige Zunahme von 1. Basischen Aminosäuren, 2. Asparagin, Asparagin + Glycin und Glutaminsäure, 3. Alanin und Prolin (nur geringe Mengen), 4. Tryptophan und Leucin (spurenweise).

Die Aminosäuren isländischer Braunkohle sind im Verhältnis zu denen der Rheinischen Braunkohle in größerer Menge vorhanden. Besonders deutlich wird dies an basischen Aminosäuren. Die mengenmäßig zweite Gruppe setzt sich zusammen aus: Asparagin, Asparaginsäure + Glycin, Glutaminsäure, Alanin und Prolin in ähnlichen Mengen wie in der Rheinischen Braunkohle. In geringer Konzentration lagen vor: Tryptophan, Valin, Leucin.

Im Gegensatz zu Braunkohle aus dem Tertiär zeigt Ruhrsteinkohle aus dem Karbon qualitativ und quantitativ nur einige Aminosäuren, die in der Braunkohle in weitaus größeren Mengen auftreten. Am wichtigsten sind hier die basischen Aminosäuren. Außerdem sind vorhanden Asparagin, Asparaginsäure + Glycin und Glutaminsäure sowie Spuren von Valin und Leucin.

Ein sehr interessantes Untersuchungsobjekt der Fauna waren Schnecken (Planorbis, Miocän) aus dem Tertiär. Diese waren im intakten Zustand durch 6 n Salzsäure nicht zerstört worden und wurden daher nach dem Pulverisieren in üblicher Weise mit 6 n HCl hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde im Ionenaustauscher (Levatit-S-100) entsalzt und danach chromatographiert, wobei die Aminosäuren durch die sehr empfindliche Ninhydrinreaktion sichtbar gemacht wurden. Das Chromatogramm lieferte folgende Aminosäuren: Histidin, Arginin, Lysin, Asparagin, Asparaginsäure + Glycin, Glutaminsäure, Serin, Prolin, Alanin.

Des weiteren wurde die räumliche Verteilung der Aminosäuren in der Umgebung der Fossilien untersucht, mit folgendem Ergebnis: In einer Schieferplatte mit eingebettetem Fossil, einem unterdevonischen Fisch (Drepanaspis gemündensis SCHLÜTER), nahm die Konzentration der einzelnen Aminosäuren mit zunehmender Entfernung vom Fossil ab, während ihre Art und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis konstant blieben. Die an dieser Schieferplatte gemachten Beobachtungen deuten, analog dem chemischen Verhalten der Schneckenschalen, darauf hin, daß die Fossilien sich über Jahrmillionen stets im reduzierenden Milieu befunden haben, das die freien Aminosäuren vor der Zerstörung geschützt hat. Im Einklang damit stehen unsere Bestimmungen des Fe^{II}/Fe^{III}-Verhältnisses und das Vorhandensein von unzersetztem Pyrit.

Auffallend ist die Zunahme der S-haltigen Aminosäuren mit abnehmendem geologischem Alter. Vielleicht haben wir es hier mit einem evolutionären Vorgang zu tun; d.h., mit der Entwicklung der Fauna und Flora und ihres Stoffwechsels vom Primitiven zum Höheren läuft das Auftreten von Aminosäuren parallel, die qualitativ und quantitativ in dieser Entwicklung an Bedeutung zunehmen.

Bei den bisherigen Untersuchungen haben wir an Chromatogrammen außerdem mehrere unbekannte Banden entdeckt, z.B. bei Isländischer Braunkohle, Hunsrückschiefer und Ruhrkohle. Wir hoffen jedoch, diese unbekannten Verbindungen in Zukunft zu isolieren und zu bestimmen.

Über Einzelheiten der Untersuchungen, ergänzt durch massenspektroskopische und Ultrarot-Untersuchungen, werden wir in Kürze an anderer Stelle ausführlich berichten.

Bonn, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität

W. M. LEHMANN und A. PRASHNOWSKY

Eingegangen am 8. Mai 1959

Besprechungen

Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics. Hrsg. von S. FLÜGGE. Bd. 12: Thermodynamik der Gase. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. VI, 686 S. u. 253 Fig. Gr.-8°. Gzl. DM 154.—.

Der vorliegende XII. Band des Handbuches der Physik behandelt in sechs Artikeln, von denen vier englisch und zwei deutsch geschrieben sind, die Thermodynamik, Statistische Mechanik und Kinetik der Gase sowie die Anwendung dieser Gebiete auf die Vakuumphysik und Vakuumtechnik. Der Titel „Thermodynamik der Gase" ist also einerseits zu eng gefaßt, andererseits aber auch zu weit, da zwei große Gebiete nur gelegentlich gestreift, nicht aber gründlich behandelt werden: die Thermodynamik der chemischen Gasgleichgewichte und die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in Gasen. Das letzte dieser Gebiete wird eine gesonderte Darstellung (die nicht auf Gase beschränkt ist) in einem anderen Band des Handbuches erfahren. Ob die Thermodynamik der Gasgleichgewichte im Rahmen des Handbuches behandelt wird, entzieht sich der Kenntnis des Referenten.

Der erste Aufsatz über das Thema "The Properties of Real Gases" von J. S. ROWLINSON gibt eine gute allgemeine Übersicht über die Gleichgewichtseigenschaften von realen Gasen vom thermodynamischen Standpunkt, wobei zur Einführung auch die Begriffe des „idealen Gases" und der „Temperatur" in logisch einwandfreier Weise dargestellt werden. Der Artikel enthält viele Beispiele mit Erläuterungen der experimentellen Methodik und geht auch auf ziemlich unbekannte, aber hochinteressante Probleme ein, wie z.B. die kritischen Erscheinungen bei binären Gas-Flüssigkeit-Systemen und die Entmischung im hyperkritischen Gebiet („Gas-Gas-Entmischung").

Der zweite Artikel mit dem Titel "Theory of Real Gases" stammt von J. E. MAYER, also einem der hervorragendsten Vertreter der Statistischen Mechanik. Dieser Aufsatz enthält eine vorzügliche Darstellung der statistischen Theorie der Gleichgewichtseigenschaften von Gasen. Er informiert uns sowohl über die Grundlagen als auch über die neueste Entwicklung des Gebietes.

Mit grundsätzlichen Fragen der kinetischen Gastheorie beschäftigt sich H. GRAD in seiner Abhandlung "Principles of the Kinetic Theory of Gases". Dieser Artikel enthält viel Originelles, stellt aber seines prinzipiellen Charakters wegen an den Leser recht hohe Ansprüche. Niemand, der an den Grundlagen der Maxwell-Boltzmannschen Gaskinetik interessiert ist, sollte jedoch die Lektüre dieses gut durchdachten und klar geschriebenen Artikels versäumen.

Hohes Niveau zeichnet auch den Aufsatz von L. WALDMANN über „Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck" aus. Dieser umfangreiche Artikel enthält sehr viel Material — von den Meßmethoden über die kinetische Theorie bis zur Besprechung der experimentellen Ergebnisse — über Transportvorgänge wie die innere Reibung, die Wärmeleitung, die Diffusion, die Thermodiffusion und den Diffusionsthermoeffekt. Auch hier wird, wie in den vorangehenden Artikeln, intensive Mitarbeit des Lesers verlangt, die sich aber lohnt, da der Aufsatz sehr inhaltsreich ist.

Die beiden letzten Abhandlungen, nämlich „Allgemeine Vakuumphysik" von R. JAECKEL und "Production and Measurement of Ultrahigh Vacuum" von D. ALPERT, reich bebilderte und leicht verständliche Darstellungen der Vakuumphysik und Vakuumtechnik, bringen dem Experimentalphysiker und dem Physikochemiker viel Interessantes und bilden einen gewissen Ausgleich zu der schweren Kost der vorangehenden Aufsätze über Statistik und Kinetik.

Insgesamt ist das Niveau dieses Bandes erfreulich hoch, die Darstellung flüssig und die Ausstattung vorzüglich. Die einzelnen Artikel ergänzen einander in hervorragendem Maße. Jeder Physiker und Physikochemiker, der mit Gasen zu tun hat, wird gut daran tun, das Werk zu konsultieren, wenn er darauf gefaßt ist, über chemische Reaktionen so gut wie nichts zu finden, worauf er zwar durch den Titel „Handbuch der Physik", nicht aber durch den Untertitel „Thermodynamik der Gase" vorbereitet wird.

R. HAASE (Aachen)

Contributions in Geophysics in Honor of Beno Gutenberg. Hrsg. von H. BENIOFF, M. EWING, B.F. HOWELL jr., F. PRESS. London-New York-Paris-Los Angeles: Pergamon Press 1958. 244 S., zahlr. Abb. u. 7 Tafeln. 60 sh.

Dieser Band wurde zur Ehrung des bekannten Seismologen B. GUTENBERG herausgegeben anläßlich seines Rücktritts als Direktor des Seismological Laboratory of the California Institute of Technology. Das Buch enthält 17 Artikel aus verschiedenen Zweigen der Seismologie und der Wissenschaft vom Erdinnern. Die Liste der Verf. dieser Aufsätze und der 4 Herausgeber, (die selbst keine Beiträge geschrieben haben), vereinigt einen großen Teil der führenden Vertreter dieser Disziplinen aus der ganzen westlichen Welt.

Wegen der Verschiedenartigkeit des Gebotenen fällt es schwer eine zusammenfassende Gliederung anzugeben. Die ersten Artikel (M. BÅTH, P. BYERLY und J. DE NOYER, R. STONELEY) bringen Energiebetrachtungen bei seismischen Wellen. Die folgenden (P. CALOI, W. HILLER, J.H. HODGSON, C. TSUBOI) sind spezielle regionale Erdbebenuntersuchungen. Es folgen zwei Abhandlungen (K.E. BULLEN, INGE LEHMANN), die sich mit der Laufzeitkurve seismischer Wellen und ihrer Deutung befassen. J.P. ROTHÉ, H.E. TATEL und M.A. TUVE berichten von seismischen Messungen bei Großsprengungen. Die restlichen Aufsätze lassen sich nicht mehr zusammenfassen und mögen durch Stichworte charakterisiert werden: F. BIRCH (Elastische Eigenschaften von Gesteinsproben), C.L. PEKERIS und H. JAROSCH (Freie elastische Schwingungen des ganzen Erdkörpers), F.A. VENING MEINESZ (Geophysikalische Geschichte einer Geosynklinale), W.A. HEISKANEN und U.A. VOTILA (Internationale Schwereformeln), H.E. LANDSBERG (Verarbeitung geophysikalischer Meßwerte), W. ELSASSER und W. MUNK (Driften im Erdkern und Polwanderung).

Eine Zusammenstellung von Arbeiten hervorragender Seismologen und Geophysiker. W. KERTZ (Göttingen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Physik und Chemie der Grenzflächen

Von K. L. Wolf, Marienthal (Nordpfalz).
In drei Bänden.

Zweiter Band:

Die Phänomene im Besonderen

Mit 180 Abbildungen. IV, 360 Seiten Gr.-8°. 1959. Ganzleinen DM 58.—

Inhaltsverzeichnis: Gestalt und Überformung · Oberflächenfilme · Anreicherung in Grenzflächen · Mechanische Erscheinungen · Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Lichtelektrische Meßgeräte

Photozellen · Selenphotoelemente · CdS-Kristallzellen
Germaniumzellen · Silizium-Photoelemente
Beleuchtungsmesser 0,001—100000 Lux
Kolorimeter
Universal-Kolorimeter
Medico-Kolorimeter
Titrier-Kolorimeter
Röhren-Kolorimeter
Becherglas-Kolorimeter
Durchfluß-Kolorimeter
Spektral-Kolorimeter
Spektralphotometer 200—20000 nm
Flammenphotometer mit Membrankompressor
Multiflex-Galvanometer ab 10^{-8}—10^{-11} A
Farbanalysator
Glanzmesser · Reflexionsmesser
Transparenz- und Schwärzungsmesser
Leukometer
pH-Acidometer · Taschen-pH-Meter

Spezialfabrik lichtelektr. Zellen und Apparate
Dr. B. LANGE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18

Soeben erschien:

Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden

Von Dr. Ludwig Reimer, Dozent für Physik an der Universität Münster i. W.

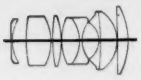
Mit 135 Abbildungen und 20 Bildtafeln. VIII, 300 Seiten Gr.-8°. 1959. Ganzleinen DM 58.—

INHALTSÜBERSICHT:

A. Untersuchungsmethoden. Elektronenoptische Grundlagen des Durchstrahlungsmikroskopes. Andere Abbildungsverfahren. Messung wichtiger optischer Konstanten. Stereoabbildungen. Entstehung des Bildkontrastes. Elektronenbeugung. Scheinstrukturen durch Interferenzeffekte. Präparatveränderungen unter Elektronenbeschuß. Bildaufzeichnung und Intensitätsmessungen.

B. Präparationsmethoden. Objektblenden und Trägernetze, Herstellung und Eigenschaften von Trägerfolien. Grundlagen der Hochvakuum- und Aufdampftechnik. Oberflächenabdrücke. Schrägbeschattung. Zielpräparation. Herstellung durchstrahlbarer Metallfolien. Anorganische disperse Systeme. Organische disperse Systeme. Fixierung und Kontrastierung. Gefriertrocknung. Entwässerung und Einbettung. Ultramikrotomie · Bezugsquellen für apparative und präparative Hilfsmittel · Literatur zu jedem Paragraphen · Bildanhang · Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG



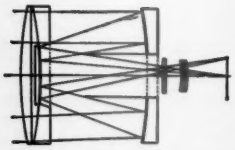
Ergebnis idealer Zusammenarbeit
erfahrener Wissenschaftler, Konstrukteure und
hochqualifizierter Facharbeiter
Beweise eines hohen Leistungsstandes
und modernster Fertigungsmethoden sind

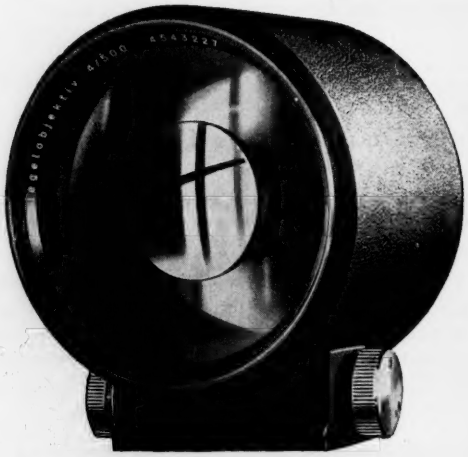
Spezialobjektive aus JENA

für besondere photographische Aufgaben in Technik und Forschung

Röntgenobjektiv 1:0,85/55 mm	(für Format 24 mm x 24 mm) zur Erfassung geringster Lichtintensitäten wie bei Hochfrequenz-, Oszillographen- und Schirmbildaufnahmen
Quarz-Steinsalz 1:4,5/120 mm	(für Mittelformat)
UV-Objektiv 1:4/60 mm	mit Blendenvorwahl (für Kleinbildreflexkameras) für wissenschaftliche und kriminalistische Untersuchungen in ultraviolettem Licht
Spiegellinsenobjektiv 1:4/500 mm	(für Kleinbildreflexkameras) für Tieraufnahmen, Landschaftsfernaufnahmen, Infrarotaufnahmen

Auskunft erteilt gern unter 54/„Speob"





JENOPTIK JENA G. m. b. H., JENA

Auslieferung für die Bundesrepublik

Werner Jähnert, Göttingen
Generalvertretung der optischen Werke JENA